

Phosphatrückgewinnung aus Deponien und Altablagerungen

Von der
Fakultät Architektur, Bauingenieurwesen und Umweltwissenschaften
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig

zur Erlangung des Grades eines
Doktoringenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von
Christof Heußner
geboren am 22 Mai 1978
aus Rotenburg an der Fulda

Eingereicht am: 14. November 2016

Disputation am: 30. Juni 2017

Berichterstatter: Prof. Dr.-Ing. Klaus Fricke
Prof. Dr.-Ing. habil. Werner Bidlingmaier

(2017)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit beruht auf den Ergebnissen eines durch das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen in Auftrag gegebenen Forschungsprojektes. Für die Förderung der wissenschaftlichen Forschung aber auch die kollegiale Zusammenarbeit und den wertvollen Input im Rahmen der Projektbegleitung danke ich dem Ministerium sowie Frau Anita Lerho und Herrn Ulrich Sauerland im Besonderen. Ich danke meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Klaus Fricke für das in mich gesetzte Vertrauen, seine Motivation und Förderung während der letzten sechs Jahre und besonders während meiner Dissertation. Dies ermöglichte es mir wertvolle Erfahrungen in Wissenschaft und Lehre sammeln zu können. Für die stetige Unterstützung und wissenschaftliche Auseinandersetzung, bedanke ich mich bei meinen Kollegen Dr. Kai Münnich und Dr. Peter Harborth, deren Input diese Arbeit außerordentlich bereichert hat. Besonderer Dank gilt Frau Christine Almes-Hahne und Frau Jolante Bambynek für unersetzliche und geduldige Unterstützung mit Rat und Tat bei sämtlichen laborpraktischen und –theoretischen Belangen, sowie Alexander Papamichael, Ulrike Roßwag, Lennart Warning und Rebekka Gieschen für die unzähligen geopfertten Stunden, um mich in Labor und Feld zu unterstützen. Ich danke Anja Lenk, Susanne Festerling und Tanja Borowiec für die Unterstützung in bürokratischen und administrativen Belangen sowie manchem freundschaftlichen Stubser in die richtige Richtung, wenn ich einen nötig hatte. Für unzählige fachliche und philosophische Debatten im gemeinsamen Büro danke ich Dr. Oliver Kugelstadt und Frau Manal Ali, ebenso wie Sebastian Wanka, Anton Zeiner, Andrea Pfeiffer, Joke Frerichs und allen anderen Mitarbeitern des Leichtweiß-Instituts und der TU-Braunschweig, die die letzten Jahre zu einem großartigen Erlebnis gemacht haben.

Besonderer Dank gilt meiner Familie, meinen Eltern und Schwestern die mir in den letzten Jahren in mancher Situation den Rücken freihielten und mich bestärkten meine Ziele weiter zu verfolgen. Nicht nur diese Arbeit wäre ohne die Unterstützung dieser vier Menschen unmöglich gewesen.

Ich widme diese Arbeit meinem Sohn Frederik.

Braunschweig, Juli 2017

Christof Heußner

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	IX
Abkürzungsverzeichnis	X
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen	3
2.1 Phosphor – Relevanz und Verfügbarkeit aus natürlichen Lagerstätten	3
2.1.1 Der Phosphorkreislauf	3
2.1.2 Wirtschaftliche Bedeutung	3
2.1.3 Gewinnung	4
2.2 Anthropogene Phosphorquellen	8
2.2.1 Verwertung fester organischer Abfälle und Kompostierung	8
2.2.2 Klärschlammverwertung	9
2.2.3 Phosphorpotenzial Siedlungsabfalldéponien in Deutschland	13
2.3 Phosphorpotenzial anthropogener Lagerstätten in Nordrhein-Westfalen	14
2.3.1 Untersuchungsrahmen	14
2.3.2 Ergebnisse	14
2.4 Technologien zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abfallströmen	17
2.4.1 Stuttgarter Verfahren	19
2.4.2 Mephrec	20
2.4.3 PASCH	20
2.4.4 AshDec	20
3 Material und Methoden	21
3.1 Standorte und Probenahme	21
3.1.1 Siedlungsabfalldéponie Pohlsche Heide	21
3.1.2 Filterkuchendéponie Raffelberg	22
3.1.3 Schlammplatz Galp	23
3.1.4 MVA-Schlackedéponie Offenbach	24
3.1.5 Überblick	24
3.2 Analytik	25
3.2.1 Abfalltechnische Basisanalytik	25
3.2.2 Elementaranalytik	26
3.2.3 Messung organischer Schadstoffe	26
3.2.4 Kristallstrukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie	26
3.2.5 Messung der Phosphatlöslichkeit nach Calciumlaktat-Auszug und Doppellaktat-Auszug	26

3.2.6	pH-abhängige Phosphorlaugung mittels Schwefelsäure.....	27
3.3	Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Lösung und Rückfällung	28
3.4	Versuche zur Aufbereitung des Phosphors mittels Ionenaustauschern	29
3.5	Versuche zur Anwendbarkeit des Stuttgarter Verfahrens auf ausgewählte Deponate	29
3.6	Versuche zur altersabhängigen Phosphatfraktionierung.....	30
3.7	Säulenversuche zur Simulation des Langzeitverhaltens von Klärschlammaschen hinsichtlich von Umlagerungsprozessen des Phosphors	30
3.7.1	Versuchsreihe I	31
3.7.2	Versuchsreihe II	32
4	Charakterisierung der Deponatproben	34
4.1	Organoleptische Ansprache	34
4.1.1	Siedlungsabfalldeponat (SiA)	34
4.1.2	Müllverbrennungsschlacke (MVS)	34
4.1.3	Natürlich entwässerter Klärschlamm (KSnat)	34
4.1.4	Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm (KSke).....	35
4.1.5	Mineralisch stabilisierter Klärschlamm (KSms)	35
4.1.6	Klärschlammasche (KSA).....	36
4.2	Abfalltechnische Basisanalytik.....	36
4.2.1	Wassergehalt und Trockensubstanz.....	36
4.2.2	Organikgehalt.....	37
4.2.3	pH-Wert.....	38
4.3	Phosphorgehalt	38
4.3.1	Vergleich der untersuchten Deponate	38
4.3.2	Tiefenorientierte Phosphoranalysen Siedlungsabfalldeponie.....	40
4.3.3	Tiefenorientierte Phosphatanalysen MVA-Schlackedeponie.....	41
4.4	Säureverbrauch bei der nasschemischen Phosphorrückgewinnung	43
4.5	Messung der Phosphatlöslichkeit mittels CAL- und DL-Auszug.....	45
4.6	Elementaranalytik.....	45
4.6.1	Störionen.....	45
4.6.2	Schwermetalle.....	47
4.7	Urangehalt der Deponate	53
4.8	Organische Schadstoffe	54
4.9	Zusammenhang von pH-Wert und Phosphorextraktion mittels Schwefelsäure	55
4.9.1	Siedlungsabfall.....	55
4.9.2	Müllverbrennungsschlacke	56
4.9.3	Klärschlämme und Klärschlammasche.....	60

5	Untersuchungen zum Alterungsverhalten.....	62
5.1	Kristallstrukturanalyse.....	62
5.2	Versuche zur altersabhängigen Phosphatfraktionierung	63
5.2.1	Ergebnisse	64
5.2.2	Fazit	66
5.3	Säulenversuche zur Simulation des Langzeitverhaltens von Klärschlammaschen	66
5.3.1	Versuchsreihe I.....	66
5.3.2	Versuchsreihe II.....	69
5.3.3	Fazit	71
6	Untersuchungen zur nasschemischen Aufbereitung	72
6.1	Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Extraktion.....	72
6.1.1	Klärschlammasche	73
6.1.2	Natürlich entwässerter Klärschlamm.....	74
6.1.3	Sonstige Klärschlammdeponate	75
6.1.4	Schlussfolgerungen	76
6.2	Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Fällung	77
6.3	Versuche zur weiteren Aufbereitung des Phosphors mittels Ionenaustauschern	84
6.4	Versuche zur Anwendbarkeit des Stuttgarter Verfahrens auf ausgewählte Deponate.....	86
6.4.1	Natürlich entwässerter Klärschlamm.....	86
6.4.2	Kalk-Eisen-stablisierter Klärschlamm	87
6.4.3	Rückschlüsse	89
6.5	Agronomische Bewertung.....	91
6.5.1	Methodik.....	91
6.5.2	Ergebnisse	92
7	Ökologische Betrachtung und stoffstrombasierte ökonomische Bewertung	96
7.1	Methodik.....	96
7.2	Ergebnisse	98
8	Bewertung von Deponien und Altablagerungen als Phosphorressourcen	103
8.1	Anwendbarkeit der organischen Abfallströme in herkömmlichen Behandlungsverfahren.....	105
8.2	Anwendbarkeit der thermisch behandelten Abfallströme in herkömmlichen Behandlungsverfahren.....	106
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	108
10	Literaturverzeichnis	110
11	Anhang.....	115

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1:	Verteilung des nach Deutschland importierten Phosphors, nach Daten von Gethke-Albinus (2012)	4
Abbildung 2-2:	Weltweite Phosphatreserven, nach U.S. Geological Survey Commodity Summaries (2005 bis 2015)	5
Abbildung 2-3:	Entwicklung des Phosphatsteinabbaus, nach U.S.G.S. Commodity Summaries (2005 bis 2015)	6
Abbildung 2-4:	Entwicklung der statischen Reichweite der weltweiten Phosphatsteinreserven, nach U.S.G.S. Commodity Summaries (2005 bis 2015)	7
Abbildung 2-5:	Urangehalt in ausgewählten Rohphosphaten (Dimaczek et al. 2012) ..	7
Abbildung 2-6:	Preisentwicklung Rohphosphat frei ab Bergwerk, nach U.S.G.S. Commodity Summaries 2005 bis 2015	8
Abbildung 2-7:	Anteil verschiedener Düngemitteltypen an der Phosphatdüngung in der Bundesrepublik, nach Daten von Luyten-Naujoks (2013)	9
Abbildung 2-8:	Wege der Klärschlammentsorgung in Deutschland - Stand 2013, nach Daten des Statistischen Bundesamtes (2015)	10
Abbildung 2-9:	Einwohnerspezifische Phosphorfracht in Deutschland (Franke et al. 2015)	11
Abbildung 2-10:	Phosphorgehalt im Klärschlamm (Franke et al. 2015)	12
Abbildung 2-11:	Verteilung der Klärschlammentsorgung in Deutschland (Franke et al. 2011)	12
Abbildung 2-12:	Abschätzung der Phosphorfracht aus Klärschlamm und Klärschlammaschen in Deponien (Franke et al. 2011)	13
Abbildung 2-13:	Fließdiagramm des Stuttgarter Verfahren; nach Pinnekamp (2007)...	19
Abbildung 3-1:	Siedlungsabfalldeponie Pohlsche Heide	21
Abbildung 3-2:	Probebohrungen Pohlsche Heide	22
Abbildung 3-3:	Materialentnahme Schürfe	22
Abbildung 3-4:	Filterkuchendeponie Raffelberg (Ruhrverband; maps.google.de)	22
Abbildung 3-5:	Schlammplatz Galp; l: Luftbild (maps.google.de; bearbeitet); m: Rückbau; r: Probenahme nach Dekanter	23
Abbildung 3-6:	Schlackedeponie Offenbach Quelle: (RMD Rhein-Main Deponie GmbH, 2016)	24
Abbildung 3-7:	Durchführung der Rammkernbohrung auf der Schlackedeponie Offenbach	24
Abbildung 3-8:	Versuchsablauf gestufte Phosphatlösung	28
Abbildung 3-9:	Versuchsablauf gestufte Rückfällung	29
Abbildung 3-10:	Versuchsaufbau Säulenversuch	31
Abbildung 3-11:	Filterschicht mit Glaswolle vor Einbau der Asche	32
Abbildung 3-12:	Versuchsaufbau Säulenversuche Versuchsreihe II	33
Abbildung 4-1:	Bohrkern PBK1.1; unten: 0-3,m; oben: 5-8m	34
Abbildung 4-2:	Bohrung auf MVA-Slackedeponie Offenbach (l), Bohrkerne (r)	34
Abbildung 4-3:	Schlammplatz Galp (von l. n. r.): Mechanische Reinigung, Zwischenlager, Probenmaterial	35
Abbildung 4-4:	Probenahmestelle Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm (l) und entnommenes Material (r)	35
Abbildung 4-5:	Probenahmestelle mineralisch stabilisierter Klärschlamm (l) und entnommenes Material (r)	35
Abbildung 4-6:	Probenahmestelle Klärschlammasche (l) und entnommenes Material (r)	36

Abbildung 4-7:	Vergleichsproben – Kesselasche aus der WFA-Elverlingsen (links) und nach mehrwöchiger Haldenlagerung (rechts).....	36
Abbildung 4-8:	Trockensubstanzgehalt der Deponate.....	37
Abbildung 4-9:	Glühverlust der Deponate	37
Abbildung 4-10:	Organischer Kohlenstoff im Feststoff (TOC).....	38
Abbildung 4-11:	pH-Wert der Deponate	38
Abbildung 4-12:	Messergebnisse für den Phosphorgehalt der Deponate, bei unterschiedlichen Aufschluss- und Messverfahren.....	40
Abbildung 4-13:	Phosphorkonzentration in Abhängigkeit von der Teufe bei den Probebohrungen auf der Deponie Pohlsche Heide	40
Abbildung 4-14:	Phosphatgehalt bei Referenzbohrung R in Abhängigkeit von der Teufe	41
Abbildung 4-15a-c:	Ortho-Phosphat (als $\text{PO}_4\text{-P}$), Organo-Phosphor und Glühverlust bei verschiedenen Korngrößen im Siedlungsabfall.....	42
Abbildung 4-16:	Tiefenorientierte Darstellung der Phosphorgehalte in der MVA-Schlackedeponie Offenbach	43
Abbildung 4-17:	Säurebedarf zur optimalen Phosphorextraktion in Bezug auf die Trockenmasse	44
Abbildung 4-18:	Säurebedarf zur optimalen Phosphorextraktion in Bezug auf die extrahierte Phosphormenge	44
Abbildung 4-19:	CAL- und DL-Löslichkeit des Phosphats in den untersuchten Deponaten	45
Abbildung 4-20:	Konzentration der Störionen in den untersuchten Deponaten	46
Abbildung 4-21:	Molares Verhältnis von Störionen zu Phosphor.....	46
Abbildung 4-22:	Arsengehalt der Deponate	48
Abbildung 4-23:	Bleigehalt der Deponate.....	48
Abbildung 4-24:	Cadmiumgehalt der Deponate	49
Abbildung 4-25:	Chromgehalt der Deponate	50
Abbildung 4-26:	Cobaltgehalt in den Deponaten.....	50
Abbildung 4-27:	Kupfergehalt der Deponate	51
Abbildung 4-28:	Quecksilberkonzentration der Deponate	51
Abbildung 4-29:	Zinkgehalt der Deponate.....	52
Abbildung 4-30:	Urangehalt der Deponate.....	53
Abbildung 4-31:	Urankonzentrationen der Deponate bezogen auf Di-Phosphorpentoxid (P_2O_5)	54
Abbildung 4-32:	Dioxinbelastung der untersuchten Deponate.....	55
Abbildung 4-33:	Phosphorlösung aus Siedlungsabfall nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von pH-Wert und Korngröße (Schurf K3)	56
Abbildung 4-34a-c:	Phosphorlösung aus Müllverbrennungsschlacke nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von pH-Wert und Probenteufe (a: Bohrkern B1; b: B2; c: B3)	57
Abbildung 4-35:	Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B1)	58
Abbildung 4-36:	Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B2)	58
Abbildung 4-37:	Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B3)	59
Abbildung 4-38:	Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B4)	59
Abbildung 4-39:	Phosphorlösung aus Klärschlämmen und Klärschlammasche nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit vom pH-Wert	60

Abbildung 4-40:	Vergleich der schwefelsauren Phosphorlösung bei Klärschlammaschen unterschiedlichen Alters.....	61
Abbildung 5-1:	XRD-Scan Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm	62
Abbildung 5-2:	Fraktionierung des Phosphates (in $\text{PO}_4\text{-P}$) in verschiedenen Proben der Klärschlammasche (Völkl, 2015).....	64
Abbildung 5-3:	Anteile der Phosphatfraktionen an der Gesamtfracht nach Hietjes und Ljiklema (Völkl, 2015)	65
Abbildung 5-4:	Löslichkeit des Phosphats durch CAL- und DL-Auszug in Bezug auf die Gesamtfracht bei verschiedenen Klärschlammascheproben (Völkl, 2015)	65
Abbildung 5-5:	Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 2,0 (Versuchsreihe I).....	67
Abbildung 5-6:	Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 4,5 (Versuchsreihe I).....	68
Abbildung 5-7:	Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 5,5 (Versuchsreihe I).....	68
Abbildung 5-8:	Sickerwasseranalysen der Versuche bei einem Niederschlag mit pH 2,0 (Versuchsreihe II)	69
Abbildung 5-9:	Vertikalprofil der Säulenversuche bei Niederschlag mit verschiedenen Berechnungsraten bei pH 2,0	70
Abbildung 5-10:	Vertikalprofil der Säulenversuche bei Niederschlag mit 4-facher Berechnungsrate und unterschiedlichen pH-Werten.....	71
Abbildung 6-1:	Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ beim Klärschlammaschedeponat	73
Abbildung 6-2:	Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei Klärschlammasche aus kurzzeitiger Lagerung	74
Abbildung 6-3:	Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei natürlich entwässertem Klärschlamm	75
Abbildung 6-4:	Unterschiedliches Laugungsverhalten von Phosphor bei KSnat in Abhängigkeit von der nachträglichen Behandlung der Probe	75
Abbildung 6-5:	Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei Kalk-Eisen stabilisiertem Klärschlamm	76
Abbildung 6-6:	Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei mineralisch stabilisiertem Klärschlamm	76
Abbildung 6-7:	Phosphorgehalt verschiedener Fällprodukte im Vergleich zum Ausgangsmaterial und verschiedenen Mindestgehalten nach DüMV .	78
Abbildung 6-8:	Störionengehalte verschiedener Fällprodukte im Vergleich zum Deponat.....	78
Abbildung 6-9:	Nickelgehalt des Fällprodukts und der Referenzprobe im Vergleich zum Ausgangsmaterial und den Vorgaben der DüMV	79
Abbildung 6-10:	Bleigehalt des Fällprodukts und der Referenzprobe im Vergleich zum Ausgangsmaterial und den Vorgaben der DüMV	79
Abbildung 6-11:	Konzentrationen von Phosphor und Störionen in der Klärschlammasche und im Fällprodukt bei pH-Wertanhebung mittels Natronlauge auf pH 3,0.....	80
Abbildung 6-12:	verschiedene Schwermetallgehalte in KSA und FPG 3,0 im Vergleich zu den Anforderungen der DüMV	80
Abbildung 6-13:	Kupfergehalt in Ausgangsmaterial und Produkt im Zusammenhang mit den Vorgaben nach DüMV und BioAbfV	81
Abbildung 6-14:	Cadmiumgehalt in Ausgangsmaterial und Produkt in Zusammenhang mit dem Grenzwert nach DüMV	81

Abbildung 6-15:	Cadmiumgehalt bezogen auf die Phosphatfracht in KSA und FPG 3,0 in Zusammenhang mit den Anforderungen nach DüMV	82
Abbildung 6-16:	Urangehalt in der Trockensubstanz bei KSA und Fällprodukt im Vergleich zu Mineraldüngern bei Schnug (2012).....	83
Abbildung 6-17:	Urangehalt von Ausgangsmaterial und Produkt bezogen auf Phosphatgehalt.....	83
Abbildung 6-18:	Molares Verhältnis von Störionen zu Phosphationen im, Ausgangsmaterial, Fällprodukt, sowie den Feststoffen nach Kationenaustausch bei Neutralisation mit NaOH, KOH und NH ₃	85
Abbildung 6-19:	CAL-Löslichkeit des Phosphates im Ausgangsmaterial, Fällprodukt und im Feststoff nach Kationenaustausch.....	85
Abbildung 6-20:	Schaumbildung infolge CO ₂ -Freisetzung beim schwefelsauren Aufschluss von KSke	88
Abbildung 6-21:	XRD-Scan des Produktes aus der MAP-Fällung von KSke	88
Abbildung 6-22:	Kalkgehalt der untersuchten Deponate	91
Abbildung 6-23:	Neubauversuch am Tag des Ansetzens (l.) und nach 8 Tagen Wachstum (r.) Quelle: JKI	92
Abbildung 6-24:	Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch bei P-Stufe 10; Quelle: JKI.....	93
Abbildung 6-25:	Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch bei P-Stufe 20; Quelle: JKI.....	94
Abbildung 6-26:	Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch bei P-Stufe 40; Quelle: JKI.....	94
Abbildung 6-27:	P-Effizienz der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch; Quelle: JKI	95
Abbildung 7-1:	Eng gefasste Systemgrenze für Phosphatrückgewinnung aus Siedlungsabfall und Müllverbrennungsschlacken; Quelle: AIP	96
Abbildung 7-2:	Weit gefasste Systemgrenze für Phosphatrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche; Quelle: AIP.....	97
Abbildung 7-3:	Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus dem Leichtgut < 60 mm (Siedlungsabfall); Quelle: AIP.....	99
Abbildung 7-4:	Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus Müllverbrennungsschlacken; Quelle: AIP	100
Abbildung 7-5:	Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus natürlich entwässertem Klärschlamm; Quelle: AIP	100
Abbildung 7-6:	Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus natürlich entwässertem Klärschlamm aus dem Altschlammplatz Galp.....	101
Abbildung 7-7:	Break-Even-Analyse der Klärschlamm- und Siedlungsabfallszenarien	101
Abbildung 7-8:	Break-Even-Analyse der Klärschlammaschen und MV-Schlackenszenarien.....	102
Abbildung 11-1:	Phosphorlöslichkeit nach Calciumlaktat- und Doppellaktataufschluss bei unterschiedlichen Klärschlammascheprobe.....	115
Abbildung 11-2:	Zinkgehalt in Klärschlammasche und im phosphorhaltigen Produkt nach gestufter Rückfällung.....	115
Abbildung 11-3:	Chromgehalt in Klärschlammasche und im phosphorhaltigen Produkt nach gestufter Rückfällung.....	116
Abbildung 11-4:	Quecksilbergehalt in Klärschlammasche und im phosphorhaltigen Produkt nach gestufter Rückfällung.....	116
Abbildung 11-5:	Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste bei Siedlungsabfalldeponat.....	117

Abbildung 11-6: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste beim Deponat der Müllverbrennungsschlacke	118
Abbildung 11-7: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste bei natürlich konsolidiertem Klärschlamm	119
Abbildung 11-8: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste beim Deponat des Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlammes	120
Abbildung 11-9: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste beim Deponat des mineralisch stabilisierten Klärschlammes.....	121
Abbildung 11-10: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste beim Deponat der Klärschlammmasche	122
Abbildung 11-11: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste beim MAP-Fällprodukt aus Behandlung des Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlammes mittels Stuttgarter Verfahren	123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1: Fördermenge, Reserven und Reichweite des Phosphatgesteins seitens der wichtigsten Verbraucher. Stand 2015 (U.S.G.S., 2005 bis 2015)	6
Tabelle 2-2: Jährliche Abfallmengen und Phosphorpotenzial in Deutschland (Fricke et al. 2003; Knappe et al. 2007; DESTATIS, 2016).....	14
Tabelle 2-3: Abschätzung des Phosphorinventars von Siedlungsabfalldeponien in der Bundesrepublik aus den Jahren 1975 bis 2005 sowie zugrunde liegende Annahmen	14
Tabelle 2-4: Grundlegende Annahmen zur Schätzung des Phosphorinventars von Klärschlammmonodeponien und Altschlammplätzen	16
Tabelle 2-5: Deponievolumen nach Ablagerungsart	17
Tabelle 2-6: Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche	18
Tabelle 2-7: Im Rahmen des Projektes näher betrachtete Verfahren.....	19
Tabelle 3-1: Übersicht der beprobten Deponate und Standorte	25
Tabelle 3-2: Übersicht über Versuche zum Einsatz von Ionenaustauscherharzen.....	29
Tabelle 3-3: Versuchsprogramm Säulenversuche, Versuchsreihe I.....	32
Tabelle 3-4: Versuchsprogramm Säulenversuche, Versuchsreihe II.....	33
Tabelle 3-5: Simulationszeitraum in Abhängigkeit von der Beregnungsrate	33
Tabelle 4-1: Entwicklung der mittleren Schwermetallgehalte im kommunalen Klärschlamm in Deutschland (Wiechmann et al. 2012)	47
Tabelle 4-2: Schwermetallbelastungen in Kommunalen Klärschlämmen: Vergleich Bundesrepublik – NRW, gewichtete Mittel - Stand 1998 (Wiechmann et al. 2012; Friedrich et al. 2001)	47
Tabelle 4-3: Schwermetallgehalte in Müllverbrennungsschlacken nach 1990 (Reimann, 1996 zitiert aus Meinfelder et al. 2008)	52
Tabelle 4-4: technisch mobilisierbares Maximum der verschiedenen Siebfraktionen bei Schurf K3.....	56
Tabelle 5-1: Ergebnisse XRD-Analysen der Ausgangsmaterialien.....	62
Tabelle 5-2: Al, Ca, Fe und P-Konzentrationen in den verschiedenen Fraktionen bei KSA-FP	65
Tabelle 6-1: Versuchsablauf zum Stuttgarter Verfahren	86
Tabelle 6-2: Phosphat, Ammonium, Aluminium und Eisenkonzentrationen sowie das P : N-Verhältnis verschiedener Produkte aus der MAP-Fällung im Vergleich mit dem eingestellten pH-Wert und der Mischzeit.....	87
Tabelle 6-3: Nachgewiesene Kristalle in Fällprodukt aus KSke nach Stuttgarter Verfahren.....	89
Tabelle 6-4: Im Rahmen der agronomischen Bewertung untersuchte Materialien	91
Tabelle 7-1: Zuordnung Materialien zu Behandlungsverfahren – 10 Szenarien zur Phosphatrückgewinnung; Quelle: AIP; überarbeitet	97
Tabelle 7-2: Entscheidungsrelevante ökonomische Größen; Quelle: AIP	98
Tabelle 7-3: Normierte Werte für die Wirkungskategorien in Einwohnerdurchschnittswerten (EDWs), bezogen auf eine Schonung der Phosphatressourcen in Höhe von 100.000 EDW; dunkelgrün: größte Einsparungen; dunkelrot bis schwarz: größte Lasten; Quelle: IFEU.....	99
Tabelle 8-1: Bewertung der organikreichen Deponate hinsichtlich der technischen Eignung zum Einsatz in verschiedenen Rückgewinnungsverfahren.....	105
Tabelle 8-2: Bewertung der Deponate aus der thermischen Behandlung hinsichtlich der technischen Eignung zum Einsatz in verschiedenen Rückgewinnungsverfahren	107

Abkürzungsverzeichnis

AbfKlärV	Klärschlammverordnung
BioAbfV	Bioabfallverordnung
Bio-P	Biologische Phosphatelemination
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BMUB	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit
BMLFUW	Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft (Österreich)
Bio-P	Biologische Phosphateliminierung
DMA-80	Direct Mercury Analyzer
DüMV	Düngemittelverordnung
EBS	Ersatzbrennstoffe
EDW	Einwohnerdurchschnittswerte
ELFM	Enhanced Landfill Mining, Definition vgl. Krüger et al. (2016)
FPG 3,0	Fällprodukt aus Extraktionslösung bei pH 3,0
FS	Frisch-/Feuchtsubstanz
GV	Glühverlust
GR	Glührückstand
ICP-OES	Inducted coupled plasms optical emission spectrometry
ICP-MS	Inducted coupled plasma mass spectrometry
KAP	Kationenaustauschprodukt
KAP-KOH	KAP, neutralisiert mittels Kalilauge
KAP-NaOH	KAP, neutralisiert mittels Natronlauge
KAP-NH ₃	KAP, neutralisiert mittels Ammoniaklösung
KSA	Klärschlammasche
KSnat	Klärschlamm, natürlich entwässert
KSnat-me	Klärschlamm, nach natürlicher Entwässerung maschinell entwässert
KSke	Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm
KSms	Mineralisch stabilisierter Klärschlamm
MAP	Magnesium-Ammonium-Phosphat (z.B. Struvit)
Mg	Megagramm (Synonym: t)
MVA	Müllverbrennungsanlage
MKULNV	Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur-und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen
MVS	Müllverbrennungsschlacke

ÖNORM L	Nationale Norm in Österreich
oTS	Organische Trockensubstanz (als Glühverlust)
PBK	Probebohrkern
PGE	Produkt aus gestufter Extraktion
SiA	Siedlungsabfall
TASi	Technische Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen
TierNebG	Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsgesetz
TönsLM	BMBF-Förderprojekt FKZ 033R090a-f
TS	Trockensubstanz
TM	Trockenmasse
WFA	Wirbelschichtfeuerungsanlage (Elverlingsen)
WG	Wassergehalt
WHO-TEQ	Toxizitätsäquivalente nach WHO-Definition
XRD	Röntgendiffraktometrie

1 Einleitung

Energiehaushalt der Zellen, DNS, Stabilität von Knochen und Zähnen - Das Element Phosphor beziehungsweise seine häufigste natürliche Erscheinungsform, das Phosphat, ist ein zentraler Bestandteil des menschlichen Stoffwechsels. Darüber hinaus spielt es eine Rolle bei verschiedenen industriellen Prozessen und Zukunftstechnologien. Beispiele für die wirtschaftliche Bedeutung von Phosphat sind zahlreich, die europäischen Reserven gering – In der Bundesrepublik Deutschland sind beispielsweise keine abbauwürdigen, natürlichen Vorkommen bekannt. Die EU-Kommission hat Phosphat im Jahr 2014 in die Liste der kritischen Rohstoffe aufgenommen. Allenthalben werden Phosphorstrategien entwickelt, für einzelne Bundesländer, für die Bundesrepublik, für die Europäische Union. In Österreich und der Schweiz wird die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm zu Düngezwecken geprüft. Die große Koalition im Bund plant, diese voraussichtlich zum Jahr 2025 verpflichtend einzuführen.

Nach Schätzungen von Montag et al. (2014) wäre es auf diese Weise möglich etwa 41% des phosphorbezogenen Mineraldüngerbedarfs in Deutschland zu decken. Wobei sich dieser Bedarf ausschließlich aus jenen Mengen ergibt, die derzeit aus Mineraldünger und der bodenbezogenen Klärschlammverwertung bedient werden. Die bodenbezogene Verwertung sogenannter Wirtschaftsdünger wie Mist und Gülle wird zunächst nicht in Frage gestellt und damit weitestgehend außer Acht gelassen. Die Frage bleibt, inwieweit die verbleibende bundesweite Lücke von rund 70.000 Mg P/a, welche nach heutigem Stand über Importe bedient werden muss, aus anderen Quellen abzudecken wären. Die Motivation hierfür ergibt sich aus mannigfaltigen Beweggründen. Einerseits sind die bekannten Phosphatlagerstätten recht ungleichmäßig über die Erdoberfläche verteilt und befinden sich in großen Teilen im nordafrikanischen und arabischen Raum, zum Teil in Gebieten mit derzeit eingeschränkter politischer Stabilität. Weiterhin nimmt mit fortschreitender Ausbeutung der natürlichen Lagerstätten die Qualität des abgebauten Phosphatgesteins ab. Dies äußert sich vor allem in zunehmenden Schwermetallkonzentrationen. Von besonderer Bedeutung sind hierbei der Cadmium- und der Urangehalt. Derzeit werden je nach Art des mineralischen Düngers im Mittel zwischen 7,0 und 23 g U/(h·a) in deutsche Ackerböden eingetragen (Dienemann et al. 2012).

Bei einigen Wertstoffen, gerät derzeit die Rückgewinnung aus anthropogenen Lagerstätten wie Deponien und Altablagerungen in das Blickfeld von Forschung, Politik und Gesellschaft. Hierbei stellt sich die Frage, ob ein derartiges „Landfill Mining“ wirtschaftlich und ökologisch sinnvoll ist. Die Technische Universität Braunschweig führt hierzu derzeit gemeinsam mit der Firma Karl Tönsmeier Entsorgungswirtschaft GmbH & Co. KG und weiteren Partnern aus Praxis und Forschung das Projekt „TönsLM“ durch. Bei diesem im Rahmen des r³-Förderprogramms „strategische Rohstoffe“ durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung geförderten Projekt, werden die Wirtschaftlichkeit und die ökologische Nachhaltigkeit der Wertstoffrückgewinnung durch Deponierückbau untersucht. Unter anderem wird die Qualität verschiedener Deponate und der enthaltenen Wertstoffe sowie mögliche Aufbereitungswege und -technologien untersucht. Neben Metallen und Kunststoffen zur stofflichen Verwertung wird auch die Möglichkeit zur Gewinnung von Ersatz- und Sekundärbrennstoffen sowie Ersatzbaustoffen geprüft. Durch verschiedene Behandlungsschritte wird eine Vielzahl Stoffströme erzeugt, um eine Anreicherung bestimmter Wertstoffe in einzelnen Fraktionen zu erreichen. Trotz des umfangreichen Untersuchungsprogramms wurde die Ressource Phosphor jedoch explizit aus der Untersuchung herausgenommen. Aus diesem Grunde sah sich das, an der Bearbeitung von TönsLM beteiligte, „Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen“ (MKULNV) veranlasst, das Leichtweiß-Institut

der TU-Braunschweig mit der zusätzlichen Untersuchung des Themenfeldes Phosphor zu beauftragen. Wo möglich, sollten hierbei Synergieeffekte mit TönsLM genutzt werden.

Ziel war es, die Potenziale des Landfill Minings als Baustein der landeseigenen Phosphorstrategie zu überprüfen. Hierzu waren folgende Punkte zu klären:

- Evaluation der Phosphatpotenziale in nordrhein-westfälischen Deponien;
- Untersuchungen zur Qualität verschiedener Deponate hinsichtlich ihrer Eignung als Düngemittel oder des Einsatzes als Rohstoff in etablierten Phosphatrückgewinnungstechnologien. Darüber hinaus war zu prüfen, ob Lagerart und Lagerzeitraum der Deponate Alterungsprozessen und Verlagerungen der P-Verbindungen unterliegen und dadurch ggf. Auswirkungen auf die Rückgewinnung zu erwarten sind.
- ökologische und ökonomische Bewertung des Deponierückbaus.

2 Grundlagen

2.1 Phosphor – Relevanz und Verfügbarkeit aus natürlichen Lagerstätten

Phosphor ist neben Stickstoff das begrenzende Element der Biomasseproduktion. Als essentieller Grundstoff tierischer und pflanzlicher Stoffwechselprozesse ist Phosphor nicht substituierbar. Neben der direkten Bedeutung für den eigenen Stoffwechsel ist daher die gesamte Nahrungskette des Menschen durch das Angebot an Phosphor limitiert. Folglich ist die ausreichende Verfügbarkeit dieses Elementes, ungeachtet einer Vielzahl weiterer Verwendungsformen, von entscheidender Bedeutung für den Wohlstand einer Gesellschaft. Phosphor nimmt hier neben anderen endlichen Rohstoffen wie Öl, Kohle, Gas oder seltenen Mineralien eine ähnlich kritische Bedeutung ein. Dementsprechend wurde Phosphatgestein im Mai 2014 von der Europäischen Kommission in die Liste kritischer Rohstoffe aufgenommen.

2.1.1 Der Phosphorkreislauf

In der Biosphäre liegt Phosphor meist in der Oxidationsstufe +V als Phosphat vor. Dieses dient den Organismen als Basis des Energiestoffwechsels, ist Bestandteil der DNS sowie verschiedener Biopolymere und trägt in Form von Apatit maßgeblich zur Stabilität von Zähnen und Knochen bei. Nach Absterben der Zelle werden die organischen Verbindungen schnell abgebaut und Phosphat-Ionen freigesetzt. Im Boden werden diese meist durch Bildung unlöslicher Salze fixiert. Hierbei ist die Art der Bindung von entscheidender Bedeutung für die Pflanzenverfügbarkeit. So bedürfen einige Phosphatsalze extremer Milieubedingungen oder der Reduktion der Bindungspartner beispielsweise zu Sulfid, um erneut in Lösung zu gehen und somit für pflanzliche oder tierische Stoffwechselprozesse verfügbar zu werden. Zum Teil wird dies durch Symbiosen von Pflanzen und Mikroorganismen ermöglicht. In Gewässern bleiben Phosphat-Ionen infolge niedriger Kationenkonzentrationen meist löslich und führen bei übermäßigem Eintrag leicht zur Eutrophierung. Andererseits können hohe Phosphorkonzentrationen das Zellwachstum hemmen (Fuchs, 2007).

2.1.2 Wirtschaftliche Bedeutung

Neben seiner Bedeutung für den Stoffwechsel und damit für Landwirtschaft und Viehzucht, dient Phosphor verschiedenen Branchen als Rohstoff. Zu nennen sind hier zuvorderst die Lebensmittel- und die Detergenzien- beziehungsweise Waschmittelindustrie. Phosphor spielt aber auch in der Metallveredelung, bei der Produktion von Flamm- und Korrosionsschutzmitteln und in der Nuklearmedizin eine Rolle. Da die Bundesrepublik über keinerlei abbaubare, natürliche Phosphatlagerstätten verfügt, werden jährlich rund 536.000 Mg Phosphor (P) meist in Form von Phosphat importiert. Die Verteilung dieser Menge auf die einzelnen Anwendungsbereiche ist in Abbildung 2-1 dargestellt. Die Hauptabnehmer importierten Phosphors sind Land- und Viehwirtschaft sowie die Nahrungsmittelindustrie. Hierbei berücksichtigt die zu Grunde liegende Bilanz nicht nur Rohphosphat, sondern auch Phosphor, der in Form von Produkten wie Agrarerzeugnissen oder Viehfutter in die Bundesrepublik gelangt. Über die dargestellten Mengen hinaus treten innerhalb des Bilanzraums nennenswerte Stoffströme auf. So erhält beispielsweise die Landwirtschaft etwa 420.000 Mg P/a aus Viehwirtschaft, Biogasproduktion, Abfallwirtschaft und Abwassereinigung. Im gleichen Zeitraum werden etwa 260.000 Mg P/a durch Anreicherung im Boden, Deponierung, menschlichen Verbrauch und die Produktion langlebiger Güter fixiert. Rund 235.000 Mg P/a werden durch den Export phosphorhaltiger Produkte dem Bilanzraum wieder entzogen, weitere 33.000 Mg P/a werden an die Hydrosphäre abgegeben - vgl. Gethke-Albinus (2012).

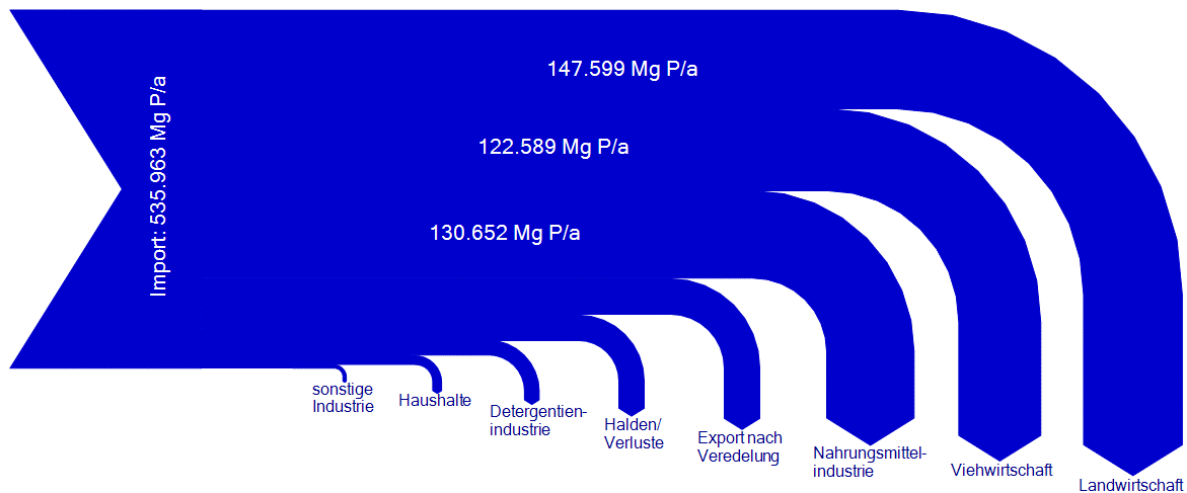


Abbildung 2-1: Verteilung des nach Deutschland importierten Phosphors, nach Daten von Gethke-Albinus (2012)

2.1.3 Gewinnung

Die in Abbildung 2-1 genannten 536.000 Mg importierten Phosphors pro Jahr gelangen lediglich zum Teil als Rohmaterial nach Deutschland. Bei etwa 51.000 Mg/a handelt es sich um reinen Phosphor, bei 154.000 Mg P/a um phosphorhaltige Rohstoffe (u.a. Diphosphorpentoxid, Phosphorsäure, Polyphosphorsäuren). Bei den restlichen 331.000 Mg P/a handelt es sich um Phosphor, der in importierten Produkten land- und viehwirtschaftlichen oder industriellen Ursprungs enthalten ist. Hierunter fallen unter anderem Nahrungs- und Futtermittel aber auch Mineraldünger, mit deren Produktion jedoch meist ein Verbrauch von Rohphosphaten einhergeht (Gethke-Albinus, 2012).

Diese Rohphosphate stammen aus natürlichen Lagerstätten. Hierbei ist zwischen drei Ursprungsformen zu unterscheiden. Die qualitativ hochwertigsten Rohstoffe stammen aus Guanolagerstätten. Diese haben infolge weitgehender Ausschöpfung der bekannten Vorkommen lediglich noch marginale Bedeutung. Die häufigste Erscheinungsform stellen marin-sedimentäre Phosphorite, gefolgt von vulkanischen Apatiten. Hierbei weisen erstere deutlich höhere Phosphat- aber auch Schwermetallgehalte auf (Killiches, 2013).

In Abbildung 2-2 ist die Entwicklung der weltweiten Phosphatreserven gemäß Daten der U.S.G.S. Commodity Summaries aus den Jahren 2005-2015 dargestellt (U.S.G.S., 2005-2015). Diese Berichte werden von der U.S. Geological Survey, einer wissenschaftlichen Behörde im Geschäftsbereich des U.S. Innenministeriums, jährlich publiziert. Hierbei werden für eine Vielzahl mineralischer Rohstoffe Informationen unter anderem zu weltweiter Förderung und Verbrauch zusammengetragen. Diese Daten dienen einer Vielzahl von Institutionen, wie beispielsweise der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, als Basis für eigene Studien. Reserven im Sinne der U.S.G.S. stellen all jene Ressourcen dar, deren Lage, Umfang und Qualität bekannt sind und die nach derzeitigem Stand der Technik wirtschaftlich abgebaut werden können. Ressourcen steht hierbei wiederum für Anreicherungen eines Minerals in oder auf der Erdkruste, deren Struktur und Mächtigkeit aktuell oder potenziell eine Förderung ermöglichen. Angaben hierzu können auch hypothetische und spekulative Ressourcen beinhalten, für deren Existenz lediglich Anhaltspunkte bestehen oder deren Abbau lediglich möglich erscheint.

Die Reserven belaufen sich demnach auf rund 70 Milliarden Mg Phosphatgestein. Bei einer gleichbleibenden Förderungsmenge von etwa 220 Millionen Mg/a beliefte sich die Reichweite dieser Reserven auf etwa 320 Jahre.

Wie in Abbildung 2-2 zu erkennen ist, war die Entwicklung der durch die U.S.G.S. bezifferten Reserven in den Jahren 2005 bis 2010 weitestgehend konstant, mit leicht abnehmender Tendenz ab 2008. Im Jahr 2011 ist jedoch ein deutlicher Sprung besonders bei den marokkanischen Reserven zu verzeichnen. Dies geht nach Angaben der U.S.G.S. auf eine Neubewertung der bekannten Lagerstätten auf Basis von Auskünften lokaler Produzenten und eines Berichts des *International Fertilizer Development Center* zurück. Diese Entwicklung zieht ebenfalls einen deutlichen Sprung bei der statischen Reichweite der Phosphatreserven mit sich, die sich im Jahr 2011 beinahe vervierfacht (Abbildung 2-4).

Neben diesen Reserven, existieren weitere Ressourcen, deren Abbau nach gegenwärtiger Praxis entweder nicht wirtschaftlich oder gar nicht möglich wäre. Wobei die *Commodity Summaries* seit 2010 keinen gesonderten Wert mehr für die Gesamtmenge technisch abbaubarer Ressourcen (Reserve Base) ausweisen. Insgesamt werden die weltweiten Ressourcen mit etwa 300 Milliarden Mg Phosphatgestein angegeben. Wobei hierin größere Vorkommen an den Festlandsockeln und in Tiefseegebirgen des Atlantischen und des Pazifischen Ozeans enthalten sind. Unklar bleibt in wieweit zukünftig eine nachhaltige und ökonomisch sinnvolle Förderung dieser Ressourcen möglich ist.

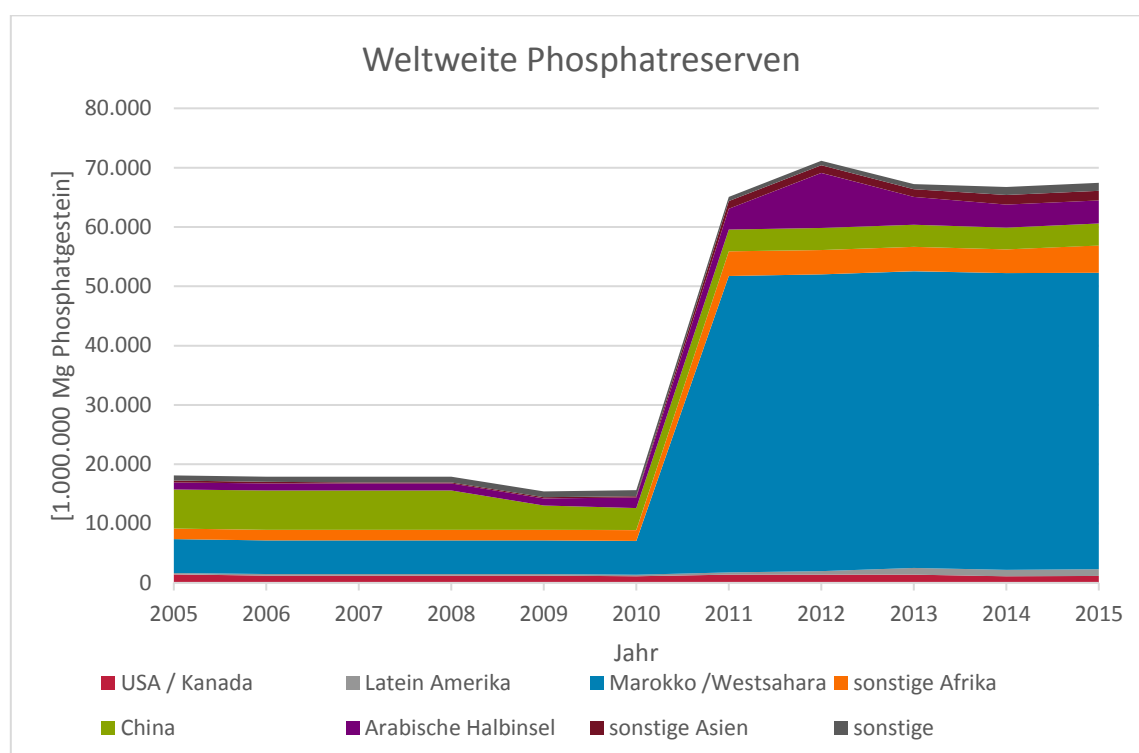


Abbildung 2-2: Weltweite Phosphatreserven, nach U.S. Geological Survey Commodity Summaries (2005 bis 2015)

Bemerkenswert ist, dass trotz des deutlichen Anstieges der Reserven, die Förderung von Phosphatgestein in Marokko während der Jahre nach 2010 stagnierte beziehungsweise zuletzt eher zurückging. Nach dem U.S.G.S 2011 Mineral Yearbook sind die Produzenten im Land bemüht, die Produktionskapazitäten von 30 auf 50 Mt/a in 2018 zu steigern (Jasinski, 2013). In den vorliegenden Daten sind bislang jedoch noch keine Auswirkungen dieser Strategie zu erkennen.

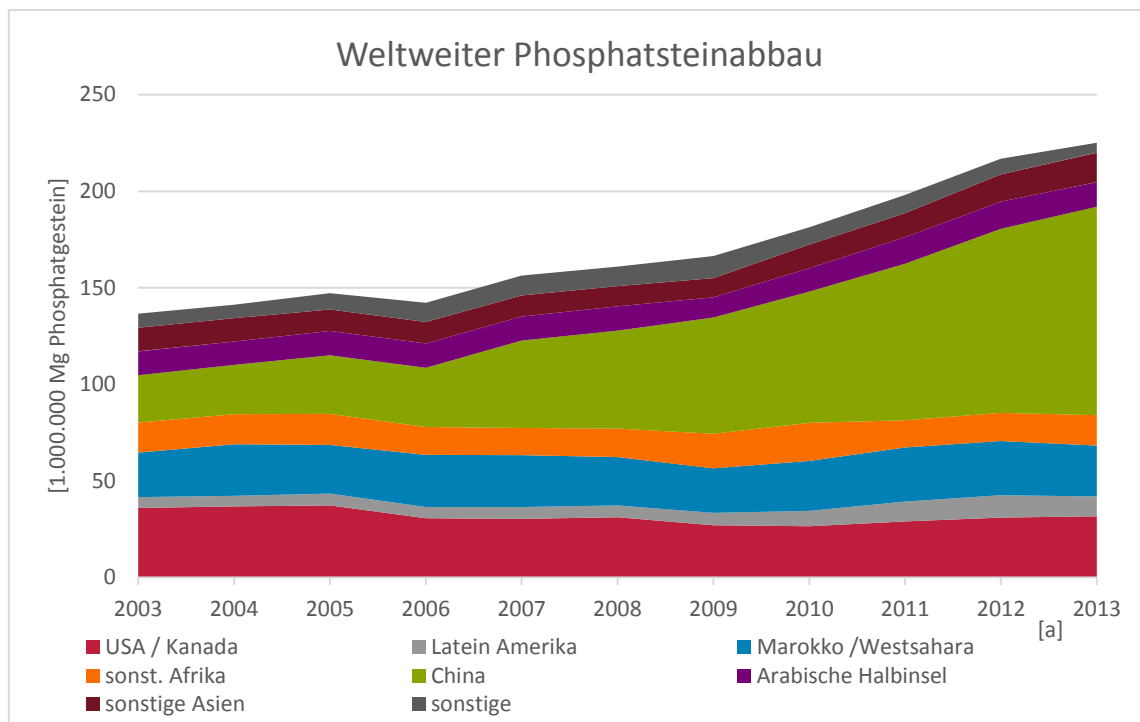


Abbildung 2-3: Entwicklung des Phosphatsteinabbaus, nach U.S.G.S. Commodity Summaries (2005 bis 2015)

Mit Blick auf die Entwicklung der jährlichen Fördermengen (Abbildung 2-3 und Tabelle 2-1) fällt weiterhin auf, dass der Anstieg der Gesamtproduktion vor allem auf die gestiegene Fördermenge in China zurückzuführen ist. Hier zeigt sich ein strategisches Problem in Bezug auf die Ressource Phosphat. Zwar sind China und USA die beiden Hauptförderländer, gleichzeitig verbrauchen sie aber auch gemeinsam mit Indien und Brasilien etwa 70% der verfügbaren Phosphatdüngemittel (Killiches, 2013, S. 12). Gemeinsam fördern diese Länder 65% des Phosphatgesteins. In der Folge sind die USA derzeit darauf angewiesen, 5-10 ihres jährlichen Verbrauchs an Phosphatgestein aus Importen zu decken (U.S.G.S., 2005-2015). Zusätzliche Brisanz erfährt diese Tatsache angesichts der statischen Reichweiten der Ressourcen dieser Länder, wie sie in Tabelle 2-1 zu ersehen ist.

Tabelle 2-1: Fördermenge, Reserven und Reichweite des Phosphatgesteins seitens der wichtigsten Verbraucher. Stand 2015 (U.S.G.S., 2005 bis 2015)

Land	Fördermenge Phosphatgestein [1000 Mg/a]	Reserven [1000 Mg]	Statische Reichweite [a]
China	108.000	3.700.000	34,3
USA	31.200	1.100.000	35,3
Brasilien	6.000	270.000	45,0
Indien	1.270	35.000	27,6

Mit Blick auf diese Daten ist zu erwarten, dass diese vier Länder zur Deckung ihres Bedarfs an mineralischen Phosphatdüngern spätestens ab 2050 vollständig auf Importe angewiesen sein werden. Wichtigste Quelle für Phosphatgestein werden dann jene Reserven sein, welche sich derzeit unter marokkanischer Hoheit befinden. Diese stellen aktuell etwa 76% der weltweiten Reserven jedoch lediglich 12% der weltweiten Phosphatgesteinsförderung. Somit ist der globale Phosphatmarkt mittelfristig auf einen umfassenden Ausbau der marokkanischen Förderkapazität angewiesen - In einer Region, die in den vergangenen Jahrzehnten mehrfach Schauplatz von Unabhängigkeitskämpfen war und deren aktueller Status völkerrechtlich umstritten ist (WSRW, 2015).

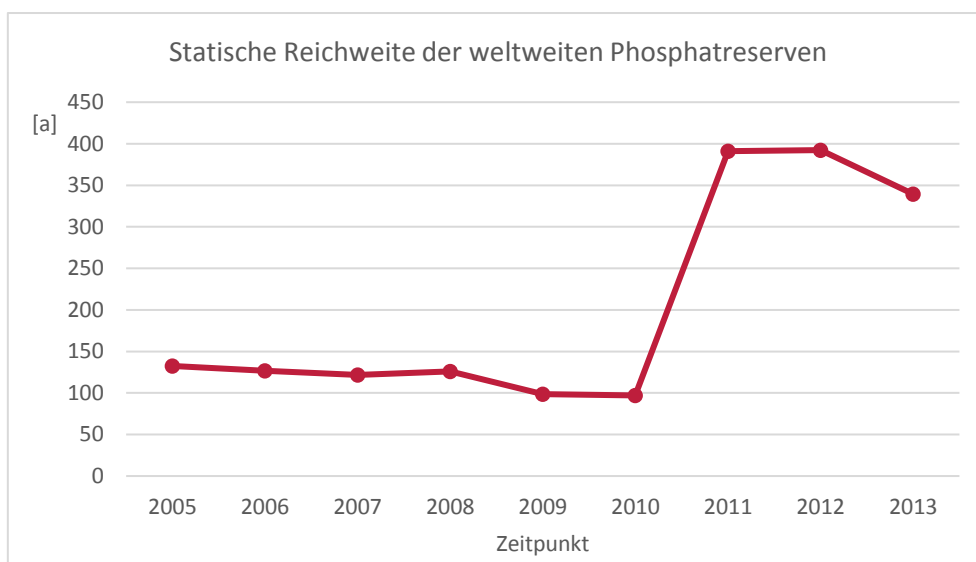


Abbildung 2-4: Entwicklung der statischen Reichweite der weltweiten Phosphatsteinreserven, nach U.S.G.S. Commodity Summaries (2005 bis 2015)

Neben dem Umfang der weltweiten Reserven ist auch ein kritischer Blick auf deren Qualität zu werfen. Während die hochreinen Guanolagerstätten mittlerweile nahezu erschöpft sind, entfallen etwa 90% der globalen Reserven auf marin-sedimentär gebildete Lagerstätten etwa 10% sind magmatischen Ursprungs. Zwar weisen die marin-sedimentär gebildeten Lagerstätten in der Regel die höheren Phosphatgehalte auf, sind jedoch auch stärker mit Schadstoffen wie zum Beispiel Uran und Cadmium belastet. Die unterschiedlichen Lagerstätten werden dabei nicht vollständig gleichmäßig ausgebeutet. So werden die sedimentären Lagerstätten derzeit mit 85% der weltweiten Förderung im Vergleich leicht unterproportional ausgebeutet (Bildliches 2013, S.9 – 10). Zwar zeigen die weitreichendsten Lagerstätten magmatischen Ursprungs in Russland und Südafrika statische Laufzeiten über das Jahr 2100 im Falle Südafrikas 2600 hinaus auf (eigene Berechnungen nach U.S.G.S.) Allerdings ist dies in großem Maße auf Handelshemmnisse und logistische Schwierigkeiten zurückzuführen (Reuvers, 2008), weshalb in Zukunft mit einer erhöhten Ausbeutung dieser Lagerstätten zu rechnen ist.

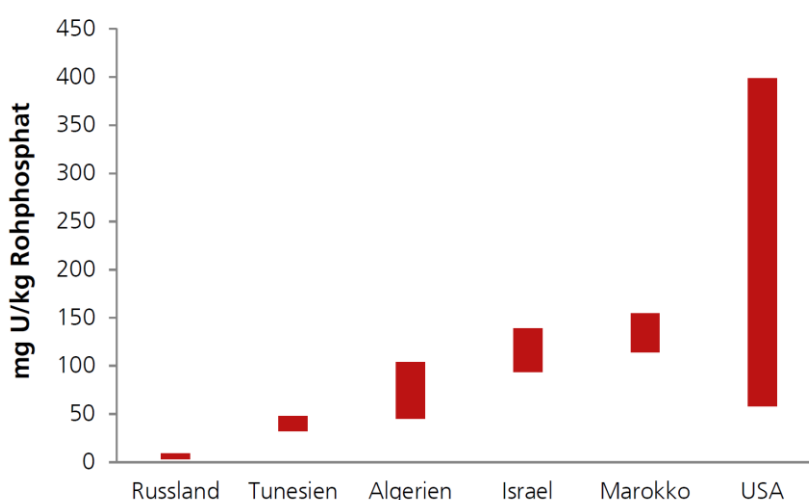


Abbildung 2-5: Urangehalt in ausgewählten Rohphosphaten (Dimaczek et al. 2012)

Derzeit gibt es in Deutschland keine Beschränkung für den düngemittelbezogenen Uraneintrag in Ackerböden, zumal die Nutzpflanzen lediglich einen sehr geringen Anteil des Urans aufnehmen. Auch ist die resultierende Strahlenbelastung vernachlässigbar. Da infolge der fortschreitenden Anreicherung im Boden jedoch mittlerweile Einträge in das Grundwasser nachweisbar

sind, wird angesichts der humantoxischen Eigenschaften des Urans verschiedentlich eine Beschränkung des Eintrages über Düngemittel gefordert (Dimaczek et al. 2012).

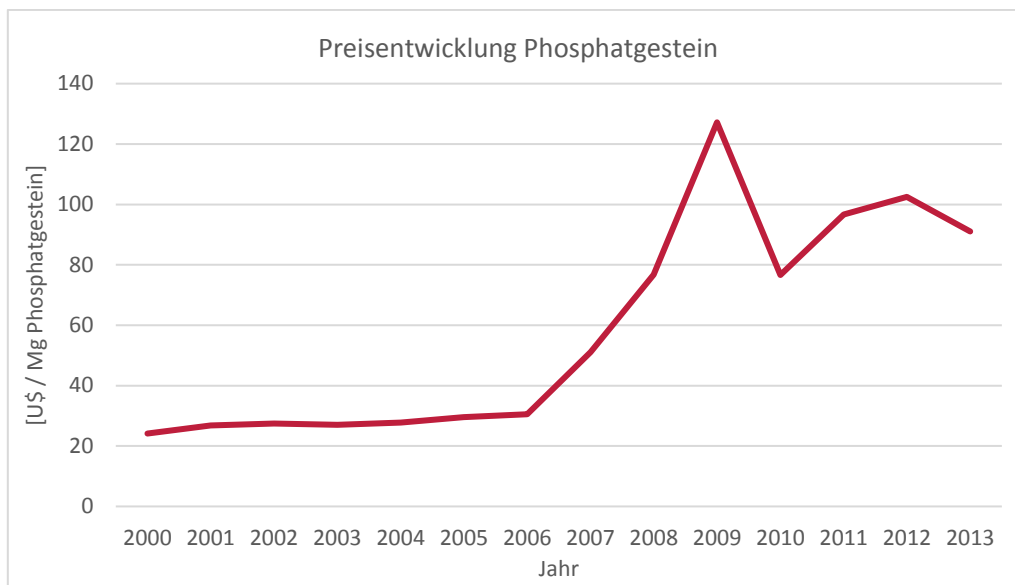


Abbildung 2-6: Preisentwicklung Rohphosphat frei ab Bergwerk, nach U.S.G.S. Commodity Summaries 2005 bis 2015

Ein Blick auf die Preisentwicklung (Abbildung 2-6) von Phosphatgestein während der letzten Jahre zeigt die Sensibilität des Marktes. In den drei Jahren von 2006 bis 2009 stieg der Preis um mehr als 400%. In 2013 lag er noch immer knapp 200% über dem Wert von 2006.

2.2 Anthropogene Phosphorquellen

Neben geogenen Lagerstätten, die durch geologische Prozesse wie Sedimentation und Vulkanismus über die Dauer von Erdzeitaltern hinweg entstehen und durch herkömmliche Abbauverfahren erschlossen werden können, kennt die moderne Ressourcenwirtschaft die anthropogenen Ressourcen. Hiermit sind im weitesten Sinne Konzentrationen von Wertstoffen gemeint, die durch direkten oder indirekten menschlichen Umgang mit dem jeweiligen Material entstehen. Im Falle des Phosphors sind dies unter anderem Halden beim Abbau natürlicher Ressourcen, phosphorreiche Industrieprodukte, Anreicherung im Ackerboden durch Düngung, land- und viehwirtschaftliche Erzeugnisse, organische Reststoffe in (Bio-)Abfall- und Abwasserbehandlung aber auch langlebige Industrieprodukte und Deponien. Derartige Ressourcen (Stocks) zu erschließen ist das Ziel des Urban Mining. Hierbei werden neben Stoffströmen zur Verwertung und Entsorgung auch die aktuell in Gebrauch befindlichen Massen betrachtet, und folglich erst zukünftig zur Wiederverwertung zur Verfügung stehen. Ein nachhaltiges Urban Mining bedarf eines konsequenten Wiege-zu-Wiege-Ansatzes, der die Rückgewinnung verwendeter Rohstoffe zum Ende des Lebenszyklus bereits bei Produktdesign und Herstellung berücksichtigt. Im Zusammenhang mit Phosphor kommen jedoch vor allem klassische Instrumente der Entsorgungswirtschaft zum Einsatz. Sei es die bodenbezogene Verwertung von Klärschlamm und Reststoffen aus der Viehwirtschaft oder die Kompostierung organischer Abfälle aus der Getrenntsammlung. Phosphor in Reststoffen, die nicht auf einem dieser oder ähnlichen Wege erfasst werden, geht dem Stoffkreislauf meist langfristig verloren.

2.2.1 Verwertung fester organischer Abfälle und Kompostierung

Die Sammlung und Kompostierung organischer Reststoffe sowie die anschließende Verwendung als organischer Dünger und Bodenverbesserer gehört wohl zu den ältesten Beispielen für die Erschließung anthropogener Ressourcen. Dementsprechend könnte hierbei von einer

Frühform des Urban Minings gesprochen werden, wenngleich weniger mit dem Ziel eines nachhaltigen Umgangs mit einer Ressource, sondern vielmehr dem einer erhofften Ertragssteigerung.

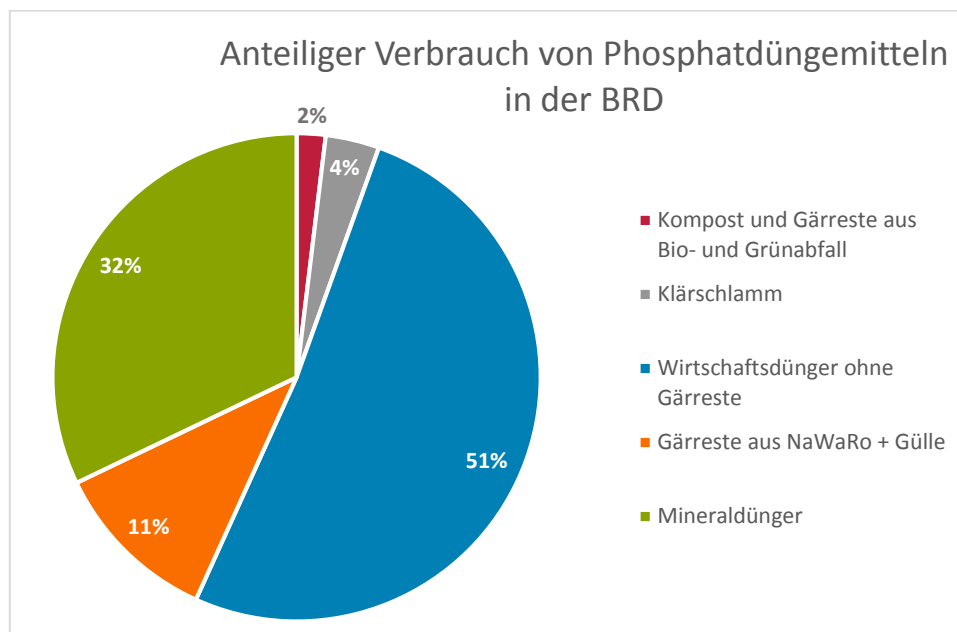


Abbildung 2-7: Anteil verschiedener Düngemitteltypen an der Phosphatdüngung in der Bundesrepublik, nach Daten von Luyten-Naujoks (2013)

Seit den 1980er Jahren hat sich in der Bundesrepublik eine Kompostwirtschaft entwickelt. Diese hat das Ziel, durch getrennte Sammlung organischer Siedlungsabfälle und deren biologischer Behandlung und anschließender Verwertung, die enthaltenen Nährstoffe der Landwirtschaft wieder zuzuführen. Mittlerweile werden in Deutschland aus rund 9,8 Millionen Mg getrennt erfasster Bio- und Grünabfälle (DESTATIS, 2016) 3,5 Millionen Mg Kompost und 7,5 Millionen Mg Gärprodukte erzeugt (Luyten-Naujoks, 2013). Mit diesen gelangen insgesamt etwa 8.800 Mg Phosphor zurück in die Landwirtschaft (Luyten-Naujoks, 2013). Im Restabfall sind auch nach Einführung der Getrenntsammlung von Bioabfällen noch große Mengen organischer Substanz enthalten. Darüber hinaus werden viele Haushalte nicht von der Getrenntsammlung erfasst, da sie entweder hiervon befreit sind (Eigenkompostierung) oder die Landkreise sich der Pflicht zur Getrenntsammlung entziehen. Bei weitgehender Erfassung dieser Potenziale (70% Erfassungsquote) wäre es laut Fricke et al. (2013) möglich, 2,39 Millionen Mg organischer Abfälle jährlich zusätzlich zu akquirieren. Diese enthielten schätzungsweise rund 2.150 Mg Phosphor. Der potenzielle Beitrag organischer Düngemittel aus der Abfallwirtschaft liegt somit in einem Bereich zwischen 1,9% (aktueller Stand) und 2,3% der Phosphatdüngung in Deutschland. Wie Abbildung 2-7 zeigt, stammt die weitaus größte Menge der Phosphoreinträge in die Landwirtschaft aus sogenannten Wirtschaftsdüngern, d.h. Sekundärrohstoffdüngern aus der Viehwirtschaft.

2.2.2 Klärschlammverwertung

Wie in Abbildung 2-8 zu sehen ist, wurden 2013 in der Bundesrepublik etwa 38% des direkt verwerteten oder entsorgten Klärschlammes im Rahmen von Landwirtschaft und Landschaftsbau stofflich verwertet. In Nordrhein-Westfalen entfielen 2014 bei rückläufiger Tendenz noch rund 20% auf diese Entsorgungswege (Statistisches Bundesamt, 2015). Die bodenbezogene Klärschlammverwertung deckt dabei etwa ein Zehntel des jährlichen landwirtschaftlichen Phosphorbedarfs in Deutschland (Gethke-Albinus, 2012). Gemäß des Referentenentwurfs zur Novellierung der Klärschlammverordnung (BMUB, 2015) soll die bodenbezogene Klärschlammverwertung jedoch zum 1. Januar 2025 beendet und eine weitgehende Verpflichtung

zur Phosphorrückgewinnung eingeführt werden. Der Entwurf trägt damit dem Koalitionsvertrag zur 18. Legislaturperiode Rechnung, in dem die Beendigung der „Klärschlammverwertung zu Dünge Zwecken“ vereinbart wurde (Bergs, 2014).

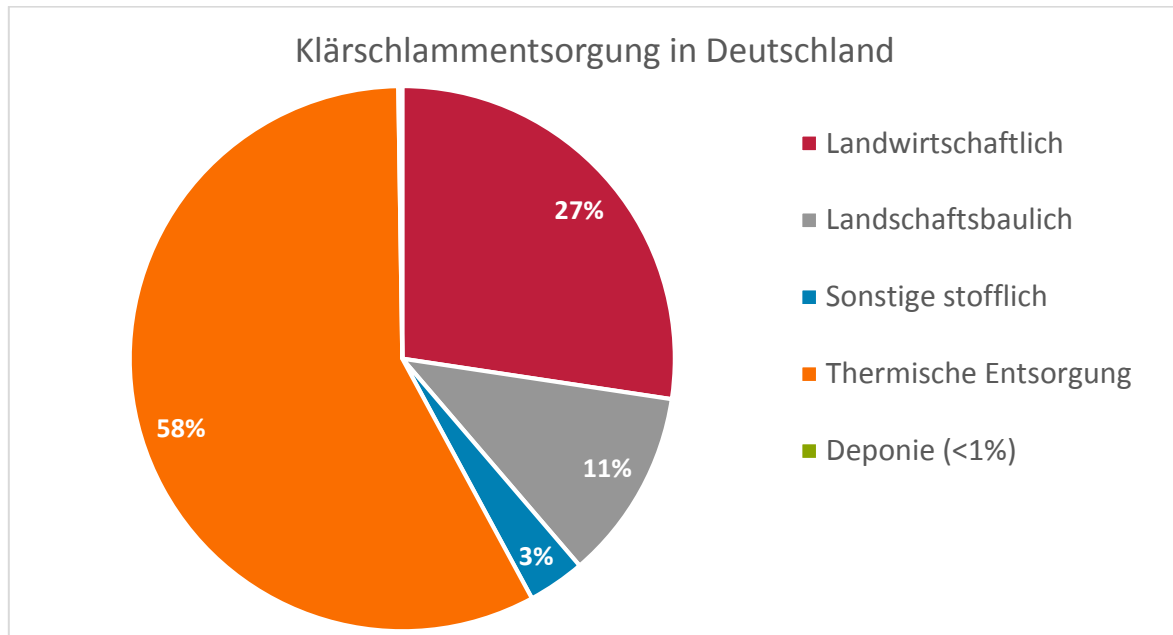


Abbildung 2-8: Wege der Klärschlamm Entsorgung in Deutschland - Stand 2013, nach Daten des Statistischen Bundesamtes (2015)

Grundsätzlich wäre diese Regelung geeignet, bislang ungenutzte Phosphorpotenziale aus der Abwasserbehandlung zu erschließen. Derzeit finden sich etwa 72.000 Mg P/a im Zulauf deutscher Kläranlagen. Gemäß einem Szenario von Montag et al. (2014) wäre im Falle eines Ausbaus der Klärschlammmonoverbrennung auf 85% die Rückgewinnung von 45.000 Mg P/a aus den entstehenden Aschen realistisch. Bei nass-chemischer Behandlung der verbleibenden Klärschlamm mengen könnten weitere 5.000 Mg P/a erschlossen werden. Durch die Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlamm wäre es damit möglich, in Bezug auf Phosphat etwa ein Drittel des jährlichen Mineraldüngerbedarfs in Deutschland zu substituieren.

Ein erheblicher Teil der jährlichen Phosphorfracht im Klärschlamm wurde in der Vergangenheit in Deponien eingelagert. Franke et al. (2015) beziffern die Masse des in den Jahren 1980 bis 2009 in Deponien über Klärschlamm und Klärschlammaschen eingetragenen Phosphors auf 350.000 Mg P. Dabei variierte der jährliche Eintrag in Deponien aufgrund dreier Faktoren. Zum einen verringerte sich die Phosphorfracht im Zulauf der Kläranlagen. Dies ist vor allem durch den Verzicht auf Phosphat in Detergenzien zu erklären. Die einwohnerspezifische Fracht aus menschlichen Ausscheidungen und Nahrungsmittelresten ist weitestgehend konstant (siehe auch Abbildung 2-9).

Des Weiteren spielen Änderungen bei der Abwasserreinigung eine wesentliche Rolle. Allen voran die seit 1990 verpflichtende Phosphorelimination hat hierbei einen großen Einfluss. Während Klärschlamm ohne Phosphatfällung oder biologische Phosphorelimination (Bio-P) einen Gehalt von 0,9% P in der Trockenmasse aufweist, enthält der Faulschlamm moderner Kläranlagen bis zu 3,1% P in der Trockenmasse (Franke et al. 2015).

Ein weiterer entscheidender Faktor für die Phosphorfracht aus Klärschlamm in Deponien, ist die Art der Klärschlamm Entsorgung. Die Deponierung des Klärschlammes stellte in den 1970er und 1980er Jahren den Regelfall dar. 1993 wurde in der *Technischen Anleitung zur Verwertung, Behandlung und sonstigen Entsorgung von Siedlungsabfällen* (TASi) das Verbot zur Deponierung unbehandelter organischer Abfälle ab dem 1. Juni 2005 festgelegt. In der Folge

nahm die Deponierung von Klärschlamm stark ab. Die entsprechenden Mengen gingen zunächst vornehmlich in die bodenbezogene Klärschlammverwertung. Mit zunehmenden Ausbau der thermischen Behandlung gelangt vor allem seit Mitte der 2000er Jahre vermehrt Phosphor über Klärschlammaschen in Deponien. Diese Entwicklung ist in Abbildung 2-11 und Abbildung 2-12 dargestellt. Insgesamt wird das Phosphorinventar in deutschen Deponien aus Klärschlamm auf 289.000 Mg P, aus Klärschlammaschen auf 58.000 Mg P geschätzt (Franke et al. 2011).

Die obige Schätzung umfasst sämtliche seit 1980 abgelagerten Klärschlämme und Klärschlammaschen. Es fehlt eine Übersicht über die Art der Ablagerung. Insbesondere der besonders förderungswürdig erscheinende Anteil in Monodeponien bleibt unbekannt. Der Zeitraum vor 1980 wird von Franke et al. (2015) aufgrund der fehlenden Phosphoreliminierung nicht betrachtet. Basierend auf Angaben von Brammer (1997) lassen sich die Einträge von Klärschlamm in geordnete Deponien zu 13 Millionen Mg TM in den Jahren 1972 bis 1979 abschätzen. Bei einem angenommenen mittleren Gehalt von 0,9% P ohne gezielte Phosphoreliminierung (Franke et al. 2015) ergibt sich ein zusätzliches Potenzial von 117.000 Mg P für diesen Zeitraum. Insgesamt ergibt sich ein Phosphorpotenzial von gut 460.000 Mg P aus Klärschlämmen und Klärschlammaschen in Deponien. Diese Menge würde ausreichen um das Phosphat aus Mineraldüngern in der Bundesrepublik für 3 bis 4 Jahre zu substituieren.

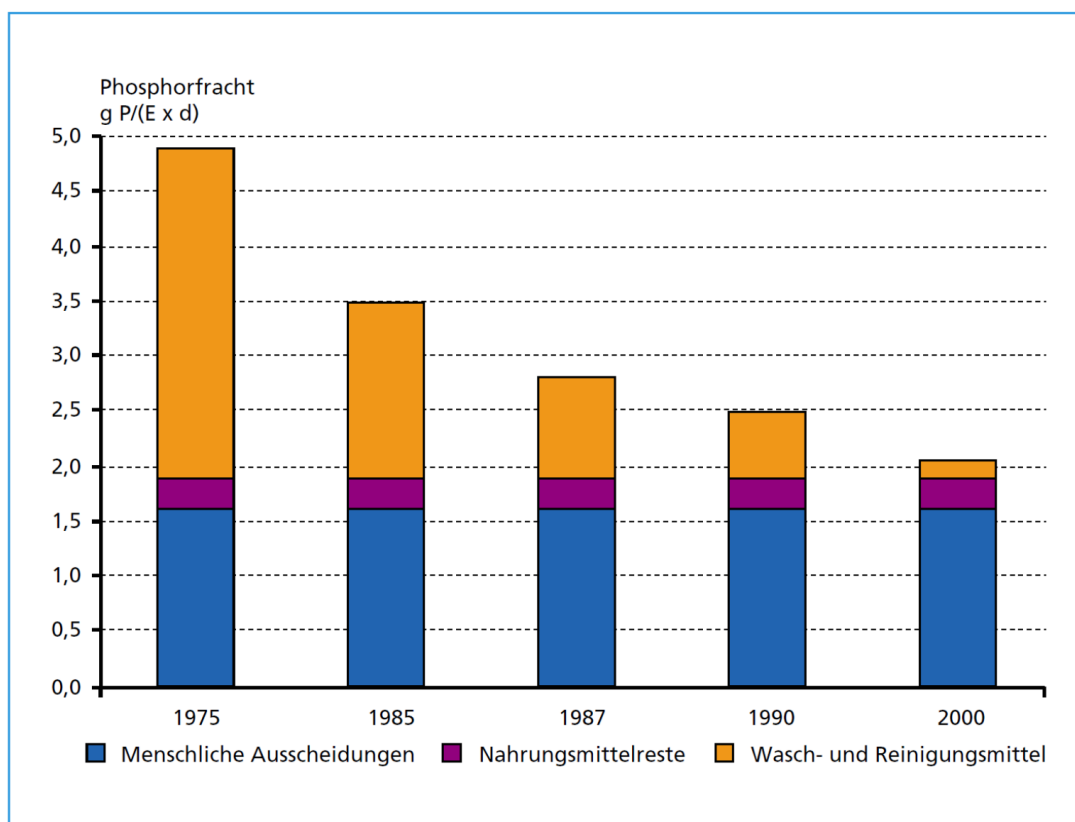


Abbildung 2-9: Einwohnerspezifische Phosphorfracht in Deutschland (Franke et al. 2015)

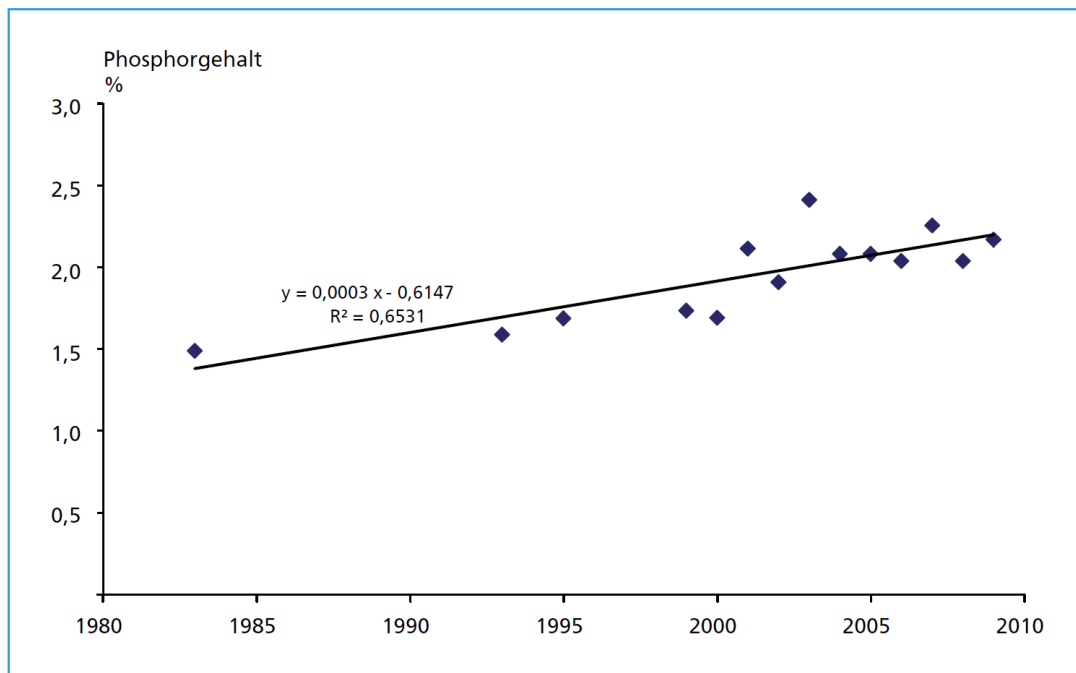


Abbildung 2-10: Phosphorgehalt im Klärschlamm (Franke et al. 2015)

Vor 1972 ist eine Abschätzung der abgelagerten Mengen nicht möglich. Erst mit dem damaligen Inkrafttreten des Abfallbeseitigungsgesetzes wurden die rechtlichen Rahmenbedingungen für eine behördliche Reglementierung und Kontrolle der Verbringung von Abfällen auf Depo-
nien geschaffen (Brammer, 1997).

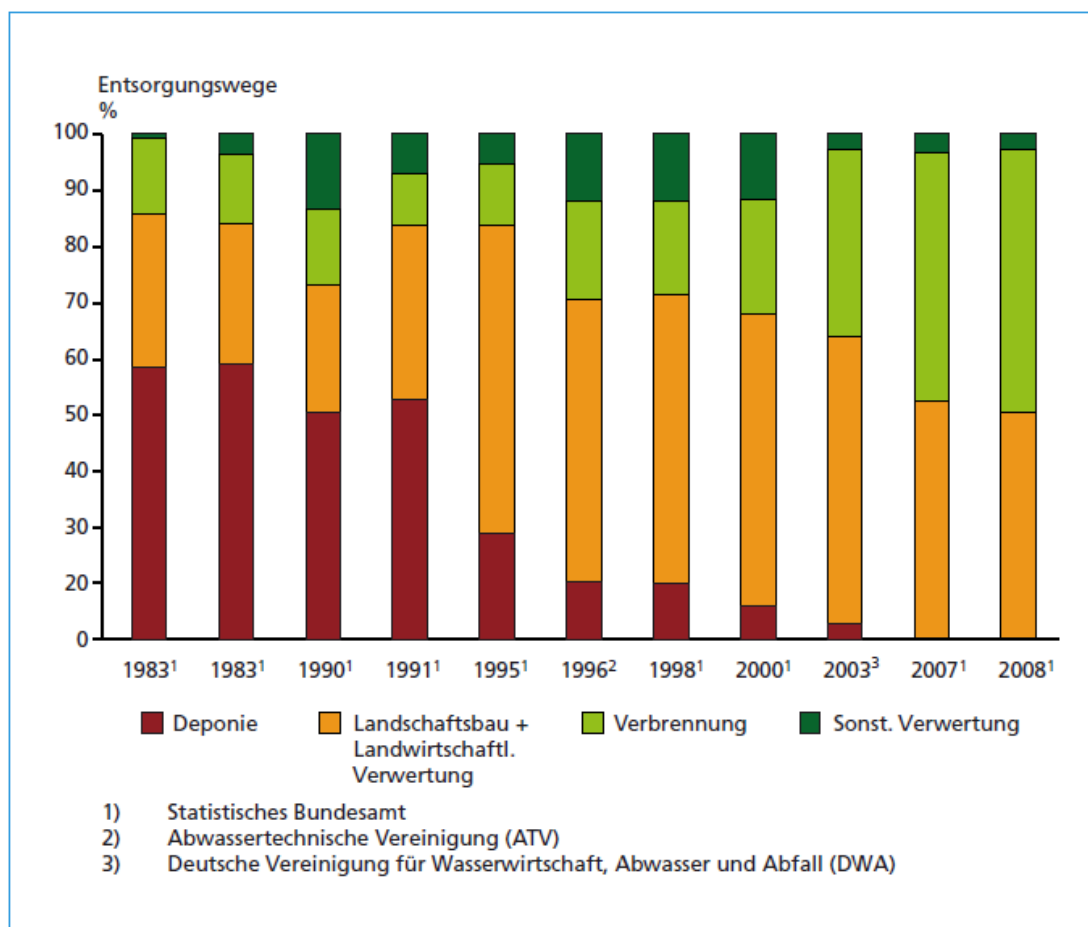


Abbildung 2-11: Verteilung der Klärschlammentsorgung in Deutschland (Franke et al. 2011)

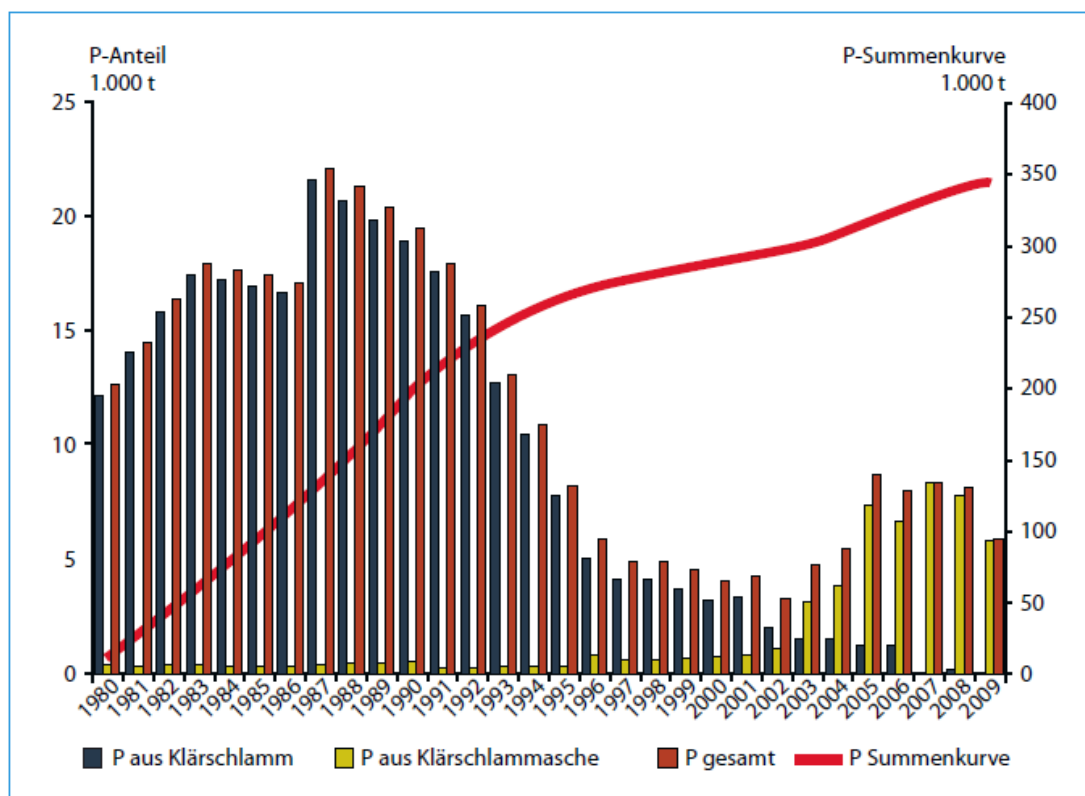


Abbildung 2-12: Abschätzung der Phosphorfracht aus Klärschlamm und Klärschlammaschen in Deponien (Franke et al. 2011)

2.2.3 Phosphorpotenzial Siedlungsabfalldeponien in Deutschland

Über den Klärschlamm hinaus gelangten in der Vergangenheit weitere organische und damit phosphorhaltige Abfälle auf Deponien. Tabelle 2-2 gibt einen Überblick über das jährliche Aufkommen der wichtigsten organischen Abfallströme in der Bundesrepublik. Hieraus ergibt sich ein mittlerer Phosphorgehalt von 5,5 g P/kg TS oder 0,55% P. Mit diesem Wert lässt sich das maximale Phosphorpotenzial der Deponien in der Bundesrepublik abschätzen. Da Tier-, Fleisch- und Knochenmehl sowie Tierfette in der Regel einer Verwertung zugeführt wurden, ist es zweckdienlich, diese bei der Potenzialabschätzung ausenvorzulassen. Ohne diese Materialien und die bereits im vorherigen Abschnitt behandelten Klärschlämme und Klärschlammaschen ergibt sich der mittlere Phosphorgehalt zu 1,5 g P/kg TS beziehungsweise 0,15% P.

Je nach Gebietsstruktur und Ausbaugrad der getrennten Bioabfallsammlung weist Restabfall, einen Anteil nativ organischer Abfälle zwischen 30 und 40% auf, mit einem Trockensubstanzgehalt der nativ organischen Abfälle von etwa 35 bis 40% bei Anlieferung. Basierend auf diesen Annahmen sowie den zuvor ermittelten Phosphorgehalten, ergibt sich hinsichtlich des Phosphorinventars auf deutschen Deponien eine Spanne von 192.150 bis 1.073.600 Mg P (siehe Tabelle 2-3). Verluste durch Sickerwasseraustrag bleiben bei dieser vorläufigen Schätzung unberücksichtigt. Zu klären bleibt die Frage, ob und in welchem Umfang die bei der Ablagerung oft mit weiteren Abfällen vermischten Stoffe, in Qualität und Phosphorkonzentration für eine ökonomisch wie ökologisch sinnvolle Rückgewinnung in Frage kommen.

Tabelle 2-2: Jährliche Abfallmengen und Phosphorpotenzial in Deutschland (Fricke et al. 2003; Knappe et al. 2007; DESTATIS, 2016)

Abfallart	Abfallmenge [Mg FS]	TS [%]	Abfallmenge [Mg TS]	P-Konz. [% TS]	Menge P [Mg]	Menge P ₂ O ₅ [Mg]
Bioabfall	4.602.900	40	1.841.160	0,43	7.917	18.138
Grünabfall	5.228.600	40	2.091.440	0,38	7.947	18.208
Holz	14.100.000	70	9.870.000	0,08	7.896	18.090
Klärschlamm	10.800.000	25	2.700.000	2,1	56.700	129.900
Speiseabfälle	358.000	11,9	42.602	0,55	234	537
Tiermehl	407.151	95,4	388.422	3,1	12.041	27.586
Fleisch- und Knochenmehl	198.276	95,4	189.155	12	22.699	52.003
Tierfette	284.181	99,8	283.613	0,19	539	1.235
Schlachtabfälle	400.000	14,7	58.800	0,59	347	795
Papier/Pappe	5.809.000	75	4.356.750	0,1	4.357	9.981
Gesamt	42.188.108	52	21.821.942	0,55	120.677	276.471

Tabelle 2-3: Abschätzung des Phosphorinventars von Siedlungsabfalldeponien in der Bundesrepublik aus den Jahren 1975 bis 2005 sowie zugrunde liegende Annahmen

Deponierte Abfälle (ohne Bauabfälle) [Mg]	Organik, nativ [%FS]	TS, frisch [%FS]	P-Gehalt [%TS]	Phosphorpotenzial [Mg P]
1.220.000.000 ¹⁾	30 - 40	35 - 40	0,15	192.150 - 292.800
			0,55	704.550 - 1.073.600

¹⁾nach Mocker et al. (2009)

2.3 Phosphorpotenzial anthropogener Lagerstätten in Nordrhein-Westfalen

Um das Potenzial der Phosphorrückgewinnung aus Deponien im Hinblick auf die künftige Phosphatstrategie des Landes abschätzen zu können, wurden im Rahmen der vorliegenden Studie Untersuchungen zum Phosphorinventar auf nordrhein-westfälischen Deponien durchgeführt. Die Ergebnisse sind im Folgenden dargestellt.

2.3.1 Untersuchungsrahmen

Anbetracht der im Vergleich mit anderen Reststoffen hohen Phosphorgehalte lag das Augenmerk auf den Abfallströmen aus der Beseitigung tierischer Nebenprodukte und aus der Abwasserbehandlung. Hierzu wurde die Datenbank ERIKA des Landesamtes für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV) ebenso ausgewertet, wie veröffentlichte Abfallwirtschaftskonzepte von Wasserverbänden. Ergänzend wurden persönliche Auskünfte bei Verbänden und Behörden eingeholt.

2.3.2 Ergebnisse

Beseitigung tierischer Nebenprodukte

Die Verordnung (EG) Nr. 1069/2009 des Europäischen Parlamentes definiert in den Artikeln 7-10 drei Kategorien nicht zum Verzehr geeigneter tierischer Nebenprodukte und regelt nachfolgend den Umgang mit den betroffenen Materialien. Hierbei erfolgt die Kategorisierung anhand der hygienischen Bedenklichkeit der Materialien, wobei Kategorie 1 die höchste Risikostufe darstellt (EU, 2007). Die Durchführung der Verordnung insbesondere der Materialien der

Kategorien 1 und 2 in Deutschland erfolgt durch das Tierische Nebenprodukte-Beseitigungsgesetz (TierNebG). Aus den Materialien dieser Kategorien werden üblicherweise Tiermehl und -fett hergestellt. Tiermehl aus Kategorie-1-Material muss dabei thermisch entsorgt beziehungsweise verwertet werden. Bei dem entsprechenden Tierfett kommt neben der direkten thermischen Verwertung auch eine Konversion zu Biodiesel in Betracht. Material der Kategorie 2 kann zu Düngezzwecken oder in der Fettindustrie genutzt werden, nicht jedoch für Kosmetika oder in der Pharmazie. Kategorie-3-Materialien darf als Substrat in Vergärungs- und Kompostieranlagen eingesetzt werden (Murschall, 2015).

Die tierischen Nebenprodukte zur Beseitigung aus Nordrhein-Westfalen werden in insgesamt vier Tierkörperbeseitigungsanlagen verarbeitet, wobei sich eine dieser Anlagen außerhalb des Bundeslandes befindet. Derzeit werden etwa 75.000 Mg aus NRW angenommen, wovon rund 64.000 auf die Kategorien 1 und 2 entfallen. Jährlich werden etwa 21.500 Mg Tiermehl aus Kategorie-1 erzeugt, die aus Nordrhein-Westfalen stammen. Das Tiermehl wird in zugelassenen Verbrennungsanlagen wie beispielsweise Kraft- und Zementwerken verfeuert. Fette wurden ebenfalls verfeuert oder zu Biodiesel verarbeitet. Zu Verbleib und Qualität der entstandenen Aschen finden sich wenig Angaben. Auch in Bezug auf Materialien die vor der Verbrennungspflicht anfielen, gibt es keine Hinweise auf Umfang und Qualität etwaiger Einlagerungen von Tiermehlen oder -fetten in Siedlungsabfall- oder Monodeponien. Es ist daher nicht von relevanten Mengen Phosphors aus tierischen Nebenprodukten in anthropogenen Lagerstätten auszugehen, vielmehr wurde es in der Vergangenheit dem Kreislauf entweder in Form von Tierfutter oder Düngemitteln bereits wieder zugeführt oder aber durch anderweitige Verwendung, etwa in Zementwerken, langfristig entzogen.

Abwasserreinigung

In der Abwasserreinigung fallen Klärschlamm und Klärschlammasche als Abfallströme an. Insbesondere die gezielte Phosphoreliminierung im Zuge der Abwasserreinigung seit den 1980er Jahren führt zu einer verstärkten Phosphoranreicherung in diesen Abfallströmen. In Bezug auf Aufkommen und Verbleib von Klärschlamm gibt es in Nordrhein-Westfalen eine breite Datenbasis. Es konnte somit ein umfangreiches Bild zum Klärschlamminventar in nordrhein-westfälischen Deponien erstellt werden. Problematisch hierbei ist, dass diese Angaben für gewöhnlich verfüllte Volumina wiedergeben, genaue Angaben zu Dichte, Trockensubstanzgehalt oder gar der enthaltenen Phosphorfracht stehen nicht zur Verfügung. Um diese abschätzen zu können, müssen die Lagerstätten entsprechend ihrer Ausführung unterschieden werden:

Altschlammplätze sind Lagerstätten, in denen der Klärschlamm in der Regel ohne weitere Behandlung direkt abgelagert wurde. Durch Sedimentation und Verdunstung entwässert der Schlamm im Laufe der Zeit auf Trockensubstanzgehalte von 10 bis 15%. Die Einlagerung in Altschlammplätze erfolgte auf Grundlage wasserrechtlicher Genehmigungen (Murschall, 2015).

Klärschlammdeponien sind Monodeponien, auf denen Klärschlamm gemäß abfallrechtlicher Genehmigung eingelagert wurde. Um die zur Einlagerung notwendigen physikalischen Eigenschaften zu erhalten wurde das Material oft getrocknet oder mit mineralischen Zuschlägen versehen.

Siedlungsabfalldeponien stellten ebenfalls eine Möglichkeit der Endlagerung von Klärschlamm dar. Um die Standsicherheit des Deponiekörpers zu gewährleisten wurde der Klärschlamm entweder mit dem Siedlungsabfall vermengt oder in sogenannte Klärschlammkassetten eingebaut. Bei der Vermischung mit Siedlungsabfall durfte der Massenanteil des Klärschlammes 20% nicht überschreiten, um die Standsicherheit des Deponiekörpers bei ebener Grundfläche nicht zu gefährden. Bei Deponien in Hanglagen verringerte sich der zulässige Klärschlammanteil weiter. Beim Einbau in Klärschlamm-

kassetten wurden Mulden im Deponiekörper geschaffen und anschließend mit Klärschlamm verfüllt. Diese Kassetten wurden nach Einbau des Klärschlammes mit Siedlungsabfall überdeckt. Da Klärschlamm sich im Gegensatz zu Siedlungsabfällen kaum mechanisch verdichten lässt, war bei der Einrichtung der Kassetten auf eine gleichmäßige Verteilung im Deponiekörper zu achten (Spillmann, 1987). Ein gezielter Rückbau der Kassetten erscheint nicht möglich da die jeweilige genaue Lage in der Regel kaum zu rekonstruieren ist. Weiterhin ist eine nachträgliche Vermischung mit dem umgebenden Siedlungsabfall nicht auszuschließen.

Daten zum Verbleib der Klärschlammasche werden nicht zentral erfasst. Gemäß telefonischer Auskunft mehrerer Entsorger aus Nordrhein-Westfalen, wurde und wird sie, sofern nicht anderweitig verwertet, meist gemeinsam mit anderen Abfällen deponiert oder als Deponieersatzbaustoff eingesetzt. Eine Monodeponie für Klärschlammaschen aus der Klärschlammmonoverbrennung, mit Ausnahme des in dieser Studie beschriebenen Standortes, ist für Nordrhein-Westfalen wie auch in der Bundesrepublik insgesamt nicht bekannt. Das vergleichsweise kleine Schüttfeld am Raffelsberg ist mittlerweile infolge von Umbauarbeiten auf der Deponie jedoch ebenfalls nicht mehr als reine Klärschlammaschenablagerungsfläche erhalten oder zugänglich. Dementsprechend stellen nachfolgende angeführte Betrachtungen zum Thema Klärschlammasche einen Ausblick für den Umgang mit zukünftigen Lagerstätten dar, deren Errichtung im Zuge der erwarteten Novellierung der Klärschlammverordnung zu erwarten ist. Derzeit erfolgt die thermische Behandlung von Klärschlamm häufig in Form der Mitverbrennung in Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen oder Zementwerken den Regelfall der thermischen Behandlung von Klärschlämmen darstellt. Sofern hierbei Reststoffe anfallen, führt die Vermischung mit anderen, phosphorärmeren Abfällen oder Brennstoffen zu einer Verschlechterung der Qualität hinsichtlich der Phosphorrückgewinnung. Der Phosphorgehalt sinkt, die relative Stör- und Schadstoffbelastung nimmt zu.

Als rückholbare Klärschlammdeponate kommen daher nur solche in Betracht, die entweder in Monodeponien oder Klärschlammplätzen abgelagert wurden. Bei einer Mischdeponierung mit Siedlungsabfällen, unabhängig von der Art des Einbaus, ist eine gezielte Rückgewinnung der klärschlambürtigen Wertstoffe nicht möglich. Eine Wertstoffrückgewinnung ist hier bestenfalls im Rahmen des Rückbaus aller deponierten Fraktionen technisch umsetzbar.

Im Zuge der Recherche konnten, zusätzlich zur Datenbank ERIKA des LANUV, Daten von acht der neun in Nordrhein-Westfalen ansässigen Wasserverbände eingeholt werden. Hierbei wurde ersichtlich, dass ein Großteil der Verbände die angefallenen Klärschlämme thermisch entsorgt oder gemeinsam mit Siedlungsabfällen abgelagert hat.

Um das Phosphorinventar der identifizierten Lagerstätten abschätzen zu können wurden, basierend auf den im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Erkenntnisse und gestützt durch Literaturwerte, die in Tabelle 2-4 aufgeführten Annahmen getroffen.

Tabelle 2-4: Grundlegende Annahmen zur Schätzung des Phosphorinventars von Klärschlammmonodeponien und Altschlammplätzen

Parameter	Einheit	Klärschlamm in Altschlammplätzen	Klärschlamm in Monodeponien
Lagerungsdichte	[Mg/m ³]	1 – 1,2	1,0-2,6
TS	[% FS]	10 – 15 ¹⁾	25 – 50
Phosphorgehalt	[g P/kg TS]	9 – 33 ²⁾	10

¹⁾ (Franke et al. 2011) ²⁾ ebd.; eigene Untersuchungen sonst.: eigene Untersuchungen

Insgesamt konnten 3.003.000 m³ verfülltes Volumen in Klärschlammplätzen und Monodeponien identifiziert werden. Hiervon befinden sich Volumina von 330.900 m³ in Räumung oder

stehen zur Räumung an. Die Verteilung des verbleibenden Volumens deponierter Klärschlämme ist in Tabelle 2-5 zusammengestellt.

Tabelle 2-5: Deponievolumen nach Ablagerungsart

Lagerungsart	Volumen [Mio. m ³]	TS [Mio. Mg]	P-Inventar [Mg]
Monodeponien	1,839	0,460 – 2,391	4.600 – 23.910
Altschlammplätze	0,833	0,083 – 0,15	750 – 4.950
Gesamt			5.845 – 28.860

Anhand der in Tabelle 2-4 getroffenen Annahmen ergibt sich ein Phosphorpotenzial von 5.431 Mg P bis 32.579 Mg P. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die maximale Lagerungsdichte von 2,6 Mg/m³ im Falle von Klärschlammmonodeponien ein theoretischer Wert ist, der bei einem Anteil von nahezu 100% mineralischer Konditionierungsmittel im Deponat eintreten würde. In diesem Fall würde der Phosphorgehalt im Deponat jedoch deutlich unter den in der Tabelle genannten Wert absinken. Bei einem realistischen Mittelwert von 1,8 Mg/m³ und einem mittleren TS von 30% bei der Monodeponierung ergibt sich ein Phosphorpotenzial von rund 11.000 bis 15.000 Mg P in Monodeponien und Schlammplätzen.

2.4 Technologien zur Rückgewinnung von Phosphor aus Abfallströmen

Die im Rahmen dieser Studie betrachteten Verfahren zur Phosphorrückgewinnung entstammen der Abwasser- und Schlammbehandlung. Hier wurden in den letzten Jahren zahlreiche Verfahren entwickelt. Meist mit dem Ziel, die im Abwasser enthaltenen Nährstoffe einer landwirtschaftlichen Nutzung zuführen zu können, ohne die negativen Einflüsse der bodenbezogenen Klärschlammverwertung in Kauf zu nehmen. Herkömmlicher Weise erfolgt die Einteilung der Verfahren nach deren Einsatzort im Verlauf der Abwasserbehandlung und nachgeschalteter Entsorgungsschritte:

1. Rückgewinnung aus wässriger Phase (Zentrat, Kläranlagenablauf);
2. Rückgewinnung aus Klärschlamm;
3. Rückgewinnung aus Klärschlammasche.

Aufgrund der stofflichen Ähnlichkeit mit den Edukten kommen für Deponate vor allem Verfahren der zweiten und der dritten Gruppe in Frage. Diese lassen sich wie in Tabelle 2-6 dargestellt, nach der Verfahrensweise des Aufschluss weiter unterteilen. Die Tabelle gibt einen aktuellen Überblick wieder, ohne Anspruch auf Vollständigkeit. Viele dieser Verfahren sind gezielt auf besondere Anwendungsfälle und Randbedingungen zugeschnitten. Die Übertragbarkeit auf Deponate hängt stark davon ab, auf welche Randbedingungen die jeweiligen Verfahren ursprünglich zugeschnitten wurden. So wurden einige Verfahren speziell für Klärschlämme aus Kläranlagen mit biologischer Phosphoreliminierung entwickelt, also für Materialien mit einem hohen Anteil biologisch gebundenen Phosphors. Für Schlämme aus der Phosphoreliminierung mittels Metallsalzfällung, sind solche Verfahren hingegen nur bedingt oder überhaupt nicht anwendbar. Dies gilt beispielsweise für eine Vielzahl thermischer Verfahren wie zum Beispiel dem Krepro- oder dem Cambi-Prozess. Andere Technologien, wie das AirPrex-MAP-Verfahren wurden in erster Linie aus Gründen der Betriebssicherheit entwickelt, um zu verhindern, dass unkontrollierte Ausfällreaktionen in den Rohrleitungen zu Ausfällen der Klärschlammbehandlung führen. In diesen Fällen ist die Rückgewinnung des Phosphors eher ein positiver Nebeneffekt. Die oftmals angeführte positive wirtschaftliche Bilanz ergibt sich zu großen Teilen aus verringerten Wartungs- und Instandsetzungskosten der Gesamtanlage und käme im Falle der Behandlung von Deponaten nicht zum Tragen. Auch weisen diese Verfahren oft nur eine geringe Rückgewinnungsrate in Bezug auf den Phosphor auf. Hinzu kommt, dass Deponate oft größere Störstoffanteile aufweisen, die sich teils in erheblichem Maße nachteilig auf die Anwendbarkeit einzelner Verfahren auswirken.

Trotz einer Vielzahl unterschiedlicher technischer Lösungen, basieren die meisten Verfahren entweder auf einer nasschemischen Extraktion oder auf einer thermischen Behandlung. Bei der Laugung werden Phosphate und Schwermetalle mit Hilfe von Säure oder Base in Lösung gebracht. Die basische Lösung hat hierbei den Vorteil, dass kaum Schwermetalle in Lösung gehen, jedoch ist die Phosphorausbeute deutlich geringer als bei saurer Rücklösung. Die Effizienz der Rücklösung hängt stark von der vorgeschalteten Phosphoreliminierung und damit von der Bindungsform des Elements im Schlamm ab. Schlämme mit organisch gebundenem Phosphor und solche aus Fällung mit Aluminiumsalzen sind für basische Rücklösung deutlich besser geeignet als Schlämme aus Eisensalzfällung (Weideler et al. 2005). Der entstehenden Lösung werden durch verschiedene Prozesse Phosphor und Schadstoffe getrennt entnommen. Hierfür kommen selektive Fällungsreaktionen oder auch Ionenaustauscher sowie Solventextraktion in Frage. Thermische Verfahrensweisen werden im Falle von Klärschlamm mit zwei möglichen Zielen eingesetzt. Entweder dient der thermische Prozess in erster Linie der Mobilisierung organisch gebundenen Phosphors mittels Zellaufschluss oder das Hauptziel liegt in der Abtrennung von Schadstoffen. In beiden Fällen nutzen einige Verfahren den enthaltenen Kohlenstoff als Energiequelle. Die Grenzen sind dabei fließend

Beim Seaborne Verfahren kommt, wie bei vielen nasschemischen Verfahren, zunächst eine saure Phosphatlösung zum Einsatz. Im folgenden Schritt erfolgt eine Schwermetallfällung durch Zugabe von Biogas. Der hierin enthaltene Schwefelwasserstoff (H_2S) reagiert mit den gelösten Metallen zu Sulfid und fällt aus. Hierdurch werden sowohl das Biogas als auch die Phosphorlösung von Störstoffen befreit. Das Verfahren wurde in modifizierter Form auf der kommunalen Kläranlage in Gifhorn großtechnisch umgesetzt. Die Anlage ging im Jahr 2005 zunächst in den Probetrieb (n.a., 2005). Nach dem die Anlage ab 2007 in den Regelbetrieb überging, wurde dieser im Jahr 2013 eingestellt, da das Ziel, wirtschaftliche Erlöse zu erreichen, verfehlt wurde (n.a., 2013). Verfahren, die sich nicht der nasschemischen oder der thermischen Prozessführung zuordnen lassen, setzen beispielsweise auf biologische Prozesse zur Phosphatmobilisierung wie extreme Versäuerung mit anschließender, selektiver Phosphatanreicherung (Bio-P) oder auf elektrokinetische Prozesse. Ein Sonderfall ist das Peco-Verfahren (Dockhorn, 2007), bei welchem biologisch gebundener Phosphor aus Bio-P Anlagen unter anaeroben Bedingungen remobilisiert und anschließend durch Zugabe von Meerwasser als MAP ausgefällt wird.

Tabelle 2-6: Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlammasche

Klärschlamm / organische Abfälle	Klärschlammasche
Nasschemische Verfahren	Nasschemische Verfahren
<ul style="list-style-type: none"> ▪ AirPrex ▪ StuttgarterVerfahren ▪ Seaborne-Verfahren ▪ Kemira KEMICOND ▪ PRISA ▪ CSH-Verfahren/P-ROC 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ PASCH ▪ SEPHOS/SESAL ▪ BioCon ▪ Remondis Terraphos ▪ RecoPhos
Thermische Verfahren	Thermische Verfahren
<ul style="list-style-type: none"> ▪ Mephrec ▪ ATZ-Eisenbadreaktor ▪ PHOXNAN LOPROX ▪ Kemira KREPRO ▪ Cambi 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ AshDec/SUSAN ▪ Mephrec ▪ ATZ-Eisenbadreaktor
Sonstige Verfahren	Sonstige Verfahren
<ul style="list-style-type: none"> ▪ PECO-Verfahren ▪ Bioleaching 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Ephos ▪ INOCRE

Aufgrund der technischen Ähnlichkeiten zwischen den einzelnen Verfahren wurde für das vorliegende Forschungsprojekt eine Auswahl von vier Verfahren getroffen, anhand derer die technische, ökologische und ökonomische Machbarkeit der Phosphorrückgewinnung aus Deponaten evaluiert werden sollte. Nach der Zusammensetzung der Deponate wurden jeweils ein thermisches und ein nasschemisches Verfahren ausgewählt.

Nur wenige der genannten Verfahren wurden bislang bis zur Marktreife entwickelt, so dass hinsichtlich wirtschaftlicher und technischer Bewertung der Verfahren meist auf Angaben und Prognosen der Entwickler zurückgegriffen werden muss.

Tabelle 2-7: Im Rahmen des Projektes näher betrachtete Verfahren

Deponat	Nasschemische Verfahren	Thermische Verfahren
Organikreiches Material <ul style="list-style-type: none"> ▪ Siedlungsabfall ▪ Klärschlamm natürlich ▪ Klärschlamm behandelt 	Stuttgarter Verfahren	Mephrec
Organikarmes Material <ul style="list-style-type: none"> ▪ MVA-Schlacke ▪ Klärschlammasche 	PASCH	AshDec

2.4.1 Stuttgarter Verfahren

Das Stuttgarter Verfahren basiert auf dem Prinzip der sauren Rücklösung mit anschließender selektiver Fällung. Das Fließdiagramm des Verfahrens ist in Abbildung 2-13 dargestellt. Im ersten Schritt werden Phosphor und Schwermetalle mittels Schwefelsäureaufschluss in Lösung gebracht. Hierfür wird in einem Reaktor ein pH-Wert von 2,0 oder niedriger eingestellt. Der Großteil des Phosphors aber auch einige andere Ionen gehen in Lösung. Im Anschluss werden die Feststoffe durch eine Zentrifuge von der Lösung abgetrennt. Der entstehende Schlamm wird beseitigt oder nach entsprechender Aufbereitung einer weiteren Verwertung zugeführt. Aufgrund des zu erwartenden hohen Kohlenstoffgehalts kann hierbei eine thermische Behandlung erforderlich sein. Der Flüssigphase werden im folgenden Prozessschritt zunächst Natriumcitrat als Komplexbildner und Natriumsulfid als Fällmittel zugeben. Durch den Komplexbildner werden Aluminium- und Calcium-Ionen daran gehindert, im Zuge der nachfolgenden Schritte eine Verbindung mit den Phosphat-Ionen einzugehen. Das Natriumsulfid dient der selektiven Ausfällung von Schwermetallen, insbesondere Eisen, durch Bildung schwerlöslicher Metallsulfide. Hierzu ist eine pH-Wertanhebung mittels Natronlauge notwendig. Anschließend wird in einer weiteren Zentrifuge der entstehende Metallschlamm abgetrennt. Der Flüssigphase wird in einem weiteren Reaktor schließlich Magnesiumoxid zugegeben. Dies führt zur Bildung von Magnesium-Ammonium-Phosphat (Struvit), welches als Düngemittel in der Landwirtschaft eingesetzt werden kann (Maier et al. 2005).

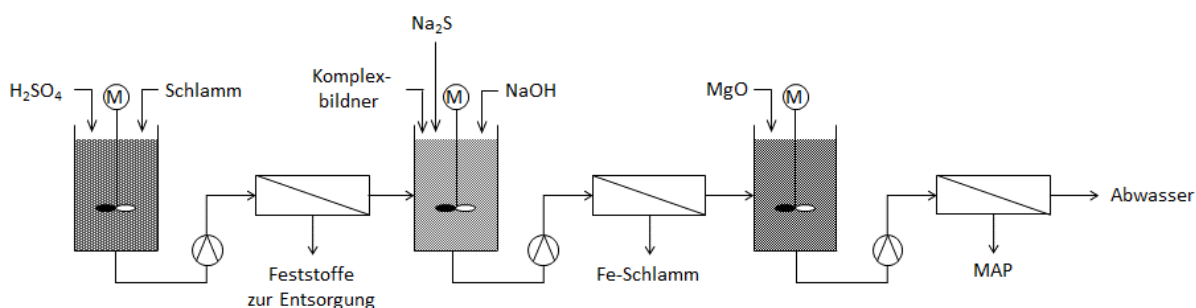


Abbildung 2-13: Fließdiagramm des Stuttgarter Verfahrens; nach Pinnekamp (2007)

2.4.2 Mephrec

Basierend auf einem modifizierten Kupolofen, wurde das Mephrec-Verfahren entwickelt, um mittels Schmelzvergasung, aus mechanisch entwässerten Klärschlämmen, ein Brenngas und eine phosphorhaltige Schlacke zu gewinnen. Die Edukte werden hierfür zunächst brikettiert. Je nach Zusammensetzung kann hierzu der Einsatz von 12 bis 15% Zement erforderlich sein. Im Kupolofen entsteht bei reduzierender Atmosphäre aus der organischen Substanz ein Synthesegas, welches in Blockheizkraftwerken genutzt oder innerhalb des Prozesses rezirkuliert werden kann. Hierfür ist die Zugabe von Koks im Umfang von etwa 15% GR der Briketts erforderlich, durch dessen Verbrennung einerseits die notwendigen Temperaturen erzeugt werden und andererseits den eingetragenen Sauerstoff verbrauchen soll. Die verbleibende mineralische Substanz wird zu einer phosphorreichen Schlacke aufgeschmolzen. Zeitgleich bildet sich eine Metallschmelze, welche als Schwermetallsenke getrennt abgestochen wird. Das in der Schlacke enthaltene Phosphat weist eine hohe Löslichkeit in Zitronensäure auf, was auf eine gute Pflanzenverfügbarkeit schließen lässt. Die Schwermetallbelastung im Produkt wird deutlich reduziert. Eine Ausnahme stellt hierbei das Chrom dar, das in den vorliegenden Untersuchungen in Produkt und brikettiertem Ausgangsmaterial vergleichbare Konzentrationen erreicht. Da dem Verfahren die benötigte Energie in Form von Koks zugeführt wird, ist es prinzipiell auch für mineralische Abfälle wie Klärschlammmaschen geeignet, wobei hier naturgemäß kein oder nur wenig Synthesegas generiert wird. Mit dem Mephrec-Verfahren werden etwa 80% des Phosphors aus dem Edukt in das Produkt überführt (Scheidig et al. 2010). Im Juli 2016 ist in Nürnberg eine Mephrec Versuchsanlage in Betrieb gegangen.

2.4.3 PASCH

Das PASCH-Verfahren (Akronym für Phosphat aus Asche) beruht auf dem Prinzip der Solventextraktion. Zunächst erfolgt eine Laugung von Phosphat und Schwermetallen aus Klärschlammasche mittels Säure oder Lauge. Anschließend werden mit Hilfe einer organischen Solventlösung die Schwermetalle aus der Mutterlösung abgetrennt. Dieser Schritt nutzt die unterschiedliche Löslichkeit einzelner Stoffe in zwei verschiedenen, nicht mischbaren Flüssigkeiten. Im vorliegenden Fall reichern sich die Metallionen in der organischen Solventlösung an, während das Phosphat größtenteils in der Mutterlösung verbleibt. Im nächsten Schritt werden die beiden Lösungen getrennt und schließlich das Phosphat aus der Mutterlösung mittels pH-Verschiebung ausgefällt. Es verbleiben nunmehr ein salzhaltiges Prozesswasser sowie die schwermetallhaltige Solventlösung, welche im Anschluss aufbereitet bzw. regeneriert werden müssen (Montag et al. 2011).

2.4.4 AshDec

Das AshDec dient der Erzeugung eines schwermetallarmen Phosphatdüngers aus Klärschlammasche. Der Klärschlammasche werden hierzu chloridhaltige Additive zugesetzt. Anschließend wird das Gemisch homogenisiert und pelletiert, bevor es in einem Ofen für 30 min. auf 1000°C erhitzt wird. Hierbei gehen die kritischen Schwermetalle nach Reaktion mit den Chloriden in die Gasphase über und werden schließlich in der Filterasche der Abgasreinigung angereichert. Zurück bleibt eine phosphatreiche, aber schwermetallarme Klärschlammasche. Welche als Düngemittel eingesetzt werden kann (Hermann et al. 2008).

3 Material und Methoden

3.1 Standorte und Probenahme

Im Rahmen des Projektes wurden an vier Standorten Proben von sechs verschiedenen Depo-naten genommen. Hierbei handelt es sich um die Siedlungsabfalldéponie Pohlsche Heide des Kreises Minden-Lübbecke, die Filterkuchendéponie Mülheim-Raffelberg (= Déponie Kaßlerfeld) sowie den in Räumung befindlichen Klärschlammplatz Galp.

3.1.1 Siedlungsabfalldéponie Pohlsche Heide

Auf der in den Jahren 1985 bis 1989 errichteten Déponie auf der Pohlschen Heide in Hille-Mindenerwald, wurden im Zeitraum von 1989 bis 2005 etwa 2,6 Mio. Mg Siedlungsabfälle abgelagert. Seit Januar 2005 dient die Déponie zur Ablagerung mechanisch-biologisch behandelte Abfälle.



Abbildung 3-1: Siedlungsabfalldéponie Pohlsche Heide

Abbildung 3-1 zeigt einen Überblick über die Déponie Pohlsche Heide mit den beprobten Abschnitten sowie die Orte der Probennahme. Es wurden hierbei drei Abschnitte der Déponie beprobt, die verschiedene Ablagerungszeiträume abbilden. Die zweistufige Probenahme erfolgte in Zusammenarbeit mit dem durch das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderte Forschungsvorhaben TönsLM. Zunächst wurden für jeden der drei Abschnitte jeweils 2 Probebohrungen abgeteuft, um in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des gewonnenen Materials die idealen Positionen der späteren Schürfe K1 – K3 festzulegen. Die zugehörigen Bohrkern wurden nach dem Muster „PBK a.i“ nummeriert, wobei a für den Index des Ablagerungsabschnittes und i für jenen des jeweiligen Bohrkerns innerhalb des Abschnittes steht. Für das vorliegende Projekt erschienen vor allem die Schürfe aus den bis 1995 verfüllten Abschnitten 1 und 3 interessant, da im zugehörigen Landkreis Minden-Lübbecke zu diesem Zeitpunkt die Getrenntsammlung von Biomüll eingeführt wurde. Dementsprechend fehlte nachfolgend ein wesentlicher Teil der phosphorhaltigen Organikfraktion.

Zusätzlich wurde Asche aus der Klärschlammmonoverbrennung der Wirbelschichtfeuerungsanlage-Elverlingsen auf die Deponie verbracht. Wie in Abbildung 3-4 zu sehen, bildeten sich im Rahmen dieser Maßnahmen drei unterschiedliche Ablagerungsfelder heraus. Auf der grünen Fläche im Nordosten der Abbildung (rund um Probenahmestelle P1) fanden sich zum Zeitpunkt der Probenahme die Kalk-Eisen-stabilisierten Schlämme des Klärwerks Duisburg-Kaßlerfeld. In dem rotbraunen Bereich bei P2 wurden Klärschlammaschen abgelagert und auf der graugrünen Fläche bei P3 die verschiedenen Klärschlämme aus der erwähnten Umlagerungsmaßnahme. Da diese Schlämme, bei sehr unterschiedlichen Qualitäten, nicht mehr eindeutig einem bestimmten Ursprungsort oder Entstehungszeit und somit einer klaren Behandlungsart zugeordnet werden können, werden sie unter dem Oberbegriff mineralisch stabilisierte Schlämme zusammengefasst.

Die Probenahme erfolgte in 2 Schritten. Zunächst wurden für jede Ablagerungsfläche punktuelle Proben mittels Riversidebohrer und Pürkhauer aus bis zu einem Meter Tiefe entnommen. Hierbei wurden jeweils drei tiefenabhängige Teilproben gewonnen. Um für spätere großmaßstäbliche Versuche Probenmaterial zu sichern, wurden im Rahmen von Umbaumaßnahmen vor Ort größere Mengen der drei Materialien mit Hilfe eines Tieflöffelbaggers entnommen, so dass von jedem der drei Materialien etwa 1 Mg Material zur Verfügung steht.

3.1.3 Schlammplatz Galp

Der Schlammplatz Galp (offener Betrieb von 1976 bis 1.6.2005) befand sich zur Zeit der Untersuchung in Räumung. Auf diese Weise bestand die Möglichkeit im Zuge dieser Räumungsarbeiten auf Klärschlämme zuzugreifen, welche ursprünglich zur natürlichen Entwässerung an dieser Stelle abgelagert wurden. Das eingelagerte Material stammt hierbei aus einer Anlage mit Phosphorelimination durch Eisenfällung.



Abbildung 3-5: Schlammplatz Galp; l: Luftbild (maps.google.de; bearbeitet); m: Rückbau; r: Probenahme nach Dekanter

Zur Räumung des Schlammplatzes wurde der infolge der Lagerung teilentwässerte Schlamm mit Hilfe eines Sturmbootes und Niederschlagswassers (Abbildung 3-5; rechts) in eine pumpfähige Suspension überführt. Diese wurde zunächst über einen mobilen Rechen geleitet und anschließend zum nahegelegenen Klärwerk Abtsküche gefördert. Dort wurde es zunächst zwischengespeichert und anschließend, unter Zugabe polymerer Flockungshilfsmittel, in einem Gegenstromdekanter entwässert. Stromabwärts des Dekanters wurden die Proben entnommen. Eine zweite Probe wurde zu einem späteren Zeitpunkt direkt aus dem Schlammplatz entnommen.

3.1.4 MVA-Schlackedeponie Offenbach

Schlacke entsteht als Rückstand in der Verbrennung von Abfällen. Nach dem Brennvorgang werden die mineralischen Stoffe in einem Flüssigkeitsbad abgekühlt. Hierbei erstarren die geschmolzenen Anteile der Asche und schließen andere Stoffe in ihrer Matrix ein. Auf diese Weise werden die Rückstände teilweise inertisiert. Dieser Effekt ist jedoch reversibel und kann durch mechanische Beanspruchung, zum Beispiel während der Ablagerung oder durch Setzungs Vorgänge im Deponiekörper, verringert werden. Im Vergleich zu Asche ist Schlacke grobkörniger.

Die Schlackedeponie Offenbach war in der Zeit von 1970 bis 1990 in Betrieb. Die Endprofilierung und Abdeckung erfolgte bis Ende 2009. Insgesamt wurden auf den beiden Abschnitten der 7,6 ha großen Deponie rund 1,1 Millionen Mg Verbrennungsrückstände abgelagert. Neben der Müllverbrennungsschlacke und -asche umfasst dies auch Filterstäube und Schrott. (RMD Rhein-Main Deponie GmbH, 2016)

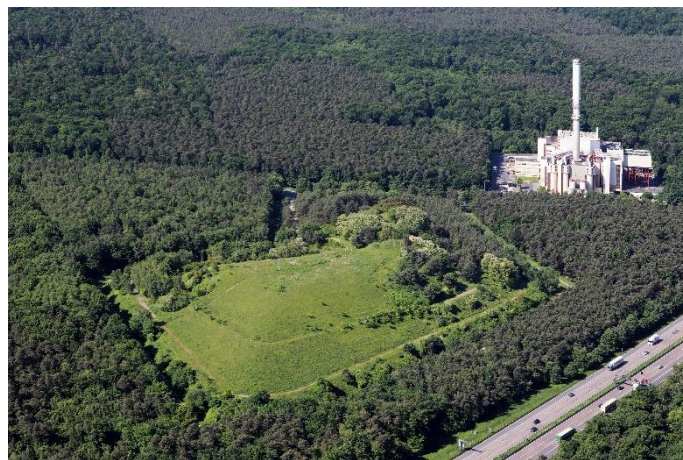


Abbildung 3-6: Schlackedeponie Offenbach Quelle: (RMD Rhein-Main Deponie GmbH, 2016)

Die Probenahme auf der Schlackedeponie Offenbach erfolgte mittels Rammkernbohrung mit einem Durchmesser von 278 mm bei einer Teufe von bis zu 25 m (Abbildung 3-7; links und Mitte). Die Kerne wurden zur Sichtung und Lagerung in Kästen von 1 m Länge gepackt (Abbildung 3-7; rechts).



Abbildung 3-7: Durchführung der Rammkernbohrung auf der Schlackedeponie Offenbach

3.1.5 Überblick

In Tabelle 3-1 sind die beprobten Deponate und Standorte sowie die zugehörigen, nachfolgend verwendeten Bezeichnungen zusammengefasst.

Tabelle 3-1: Übersicht der beprobten Deponate und Standorte

Deponat	Standort	Bezeichnung
Siedlungsabfälle	Pohlsche Heide	SiA
Müllverbrennungsschlacke	Schlackedeponie Offenbach	MVS
Klärschlamm, kalk-eisen-stabilisiert	Raffelberg	KSke
Klärschlamm, mineralisch stabilisiert	Raffelberg	KSms
Klärschlamm, natürlich entwässert	Schlammplatz Galp	KSnat
Klärschlammasche	Raffelberg	KSA

3.2 Analytik

3.2.1 Abfalltechnische Basisanalytik

Zur allgemeinen Charakterisierung der Materialien wurde an den genommenen Proben eine Reihe von Analysen durchgeführt. Diese dienen sowohl dem Vergleich der Proben untereinander, als auch mit Vergleichsproben frischen Materials und Literaturwerten.

Organoleptische Ansprache

Die organoleptische Ansprache umfasst die optische, haptische und olfaktorische Beurteilung der Proben sowie eine Zusammenfassung relevanter Eindrücke am Ort der Probenahme. Sie erlaubt erste Rückschlüsse auf die Zusammensetzung und auch die Qualität der Proben.

Wassergehalt und Trockensubstanz

Der Wassergehalt (WG) einer Probe wird bestimmt als deren prozentualer Gewichtsverlust durch Trocknung bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C. Im Rahmen des Projektes dient der Wassergehalt neben anderen Parametern vor allem der Abschätzung der Milieubedingungen im Deponiekörper. Dem Wassergehalt gegenüber steht der Trockensubstanzgehalt (TS). Dieser stellt das Massenverhältnis zwischen dem Rückstand der Trocknung und der Ausgangsprobe dar. Die Trockensubstanz ist eine wichtige Bezugsgröße, da sie als Referenz für eine Vielzahl weiterer Parameter dient. So ist die spezifische Wassermenge innerhalb einer Probe ständigen klimatischen Einflüssen und damit Schwankungen ausgesetzt. Hiermit verändert sich auch das Verhältnis einzelner Inhaltsstoffe zur Feuchtschubstanz. Konzentrationsangaben werden daher in der Regel auf die Trockensubstanz bezogen, da hier das Verhältnis zu den jeweiligen Inhaltsstoffen in den meisten Fällen nicht oder nur gering durch Änderungen des Feuchtegehaltes beeinflusst wird.

Glühverlust / organische Trockensubstanz

Der Glühverlust (GV) gibt ähnlich dem Wassergehalt den prozentualen Massenverlust einer Probe durch Verglühen flüchtiger Bestandteile bis zur Gewichtskonstanz bei 550°C an. Da hierbei vor allem Organik durch Oxidation zu Kohlendioxid eliminiert wird, wird der Glühverlust oft mit der organischen Trockensubstanz (oTS) gleichgesetzt. Dies ist insofern problematisch, als dass hierbei neben den natürlichen Kohlenstoffverbindungen auch Kunststoffe verglüht werden. Dem kann bei entsprechender Zusammensetzung beziehungsweise ausreichender Partikelgröße durch manuelles Aussortieren der Kunststoffe begegnet werden. Das Gegenstück zum Glühverlust ist der Glührückstand (GR). Dieser stellt die mineralische Substanz der Probe dar und wird daher oft auch als Aschegehalt bezeichnet. Beide Parameter (GV/oTS und GR) werden auf die Trockensubstanz bezogen und dienen dem Vergleich mit anderen Materialien. So können beispielsweise durch einen Vergleich des Glührückstandes einer Deponatprobe mit dem einer vergleichbaren frischen Probe Rückschlüsse auf den Abbaugrad der Organik oder auf den Verunreinigungsgrad durch mineralische Beimengungen gezogen werden.

pH-Wert

Die Messung des pH-Wertes der Proben dient der Bewertung der Milieubedingungen während der Ablagerungsphase. Er wird gemäß DIN 19682-13 in einer Suspension aus 2,5 Teilen Wasser und 1 Teil Probensubstanz gemessen. Zum Einsatz kommt die pH-Messung mittels KCl-Elektrolyt-Elektrode. Diese wird ebenfalls für pH-Messungen in Flüssigproben im Rahmen des Projektes verwandt.

Siebklassierung

Im Falle der Siedlungsabfalldeponien wurden, zusätzlich zum unbehandelten Deponat, Proben einzelner Siebschnitte untersucht. Hergestellt wurden diese im Rahmen des TönsLM-Projektes.

3.2.2 Elementaranalytik

Zur Bewertung der Qualität der untersuchten Materialien wurden Elementaranalysen durchgeführt. Diese erfolgte nach vorhergehender Extraktion mittels optischer Emissionsspektrometrie oder Massenspektrometrie im induktiv gekoppelten Plasma (ICP-OES beziehungsweise ICP-MS). Als Extraktionsverfahren kamen Säureaufschlüsse mittels Ameisen-, Schwefel und Salzsäure bei unterschiedlichen Säurekonzentrationen sowie der Königswasseraufschluss zum Einsatz. Die Säureaufschlüsse erfolgten in Anlehnung an die Eluatherstellung nach DIN EN 12457-4 im Überkopfschüttler bei 24 h Behandlungsdauer und einem Massenverhältnis zwischen Probe und Lösungsmittel von 1:10. Die Elementaranalyse wurde vor allem zur Analyse der Schwermetallgehalte sowie der Konzentrationen von Phosphor und Calcium in den Proben angewandt. Im Falle von Phosphat/Phosphor, Eisen, Aluminium und Calcium sowie Ammonium-Stickstoff kam im Rahmen der Untersuchungen weiterhin die photometrische Messung im Spektralphotometer zum Einsatz. Hierbei wurden vorkonfektionierte Standardküvetten der Firmen Merck (Calcium) und Hach-Lange (sonstige) verwendet.

Da die Proben zur Herstellung des Königswasseraufschlusses getrocknet werden mussten, kam die Analyse leichtflüchtiger Stoffe mittels ICP nicht in Frage. Die Quecksilberanalytik erfolgte daher mittels eines DMA-80 Systems der Firma MLS-GmbH. Die Urananalytik erfolgte durch das *SGS Institut Fresenius* nach DIN EN ISO 17294-2

3.2.3 Messung organischer Schadstoffe

Zur weiteren Beurteilung der Schadstoffbelastung erfolgte eine Bestimmung der Belastung mit PCDD/F und PCB nach AbfKlärV, Anhang 1, 1.3.3.1/2, ebenfalls durch *SGS Institut Fresenius*.

3.2.4 Kristallstrukturanalyse mittels Röntgendiffraktometrie

Die Röntgendiffraktometrie ermöglicht die Unterscheidung beziehungsweise den Nachweis kristalliner Substanzen anhand der individuellen Röntgenbeugung. So ist es beispielsweise möglich die Bindungsformen der Phosphate zu untersuchen, sofern diese nicht amorph vorliegen. Es handelt sich hierbei um eine rein qualitative Bestimmung. Eine Quantifizierung ist nicht möglich. Die Messungen erfolgten durch das *Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik* an der TU-Clausthal.

3.2.5 Messung der Phosphatlöslichkeit nach Calciumlaktat-Auszug und Doppellaktat-Auszug

Neben der Zitronensäurelöslichkeit können zur Abschätzung des pflanzenverfügbaren Phosphates im Boden der Calciumlaktat-Auszug (CAL) oder der Doppellaktat-Auszug (DL) verwendet werden. Das Ergebnis dient hierbei als Basis zur Düngungsempfehlung. Die Auswahl des Extraktionsverfahrens erfolgt dabei anhand des pH-Wertes im Boden, wobei der DL-Auszug im Bereich kleiner und der CAL-Auszug im Bereich größer pH > 6,0 zum Einsatz kommt. Hintergrund ist die Annahme, dass die DL-Methode den pflanzenverfügbaren Anteil des Apatit-

gebundenen Phosphates miterfasst (Baumgarten, 2000). Beschrieben wird die CAL-Methode bei Schöler (1969), die DL-Methode nach Egnér-Riehm findet sich unter anderem bei Herrmann et al. 1944. Die Phosphatmessung in den Auszügen erfolgte mittels standardisierten Küvettentests im Spektralphotometer.

3.2.6 pH-abhängige Phosphorlaugung mittels Schwefelsäure

Um das Löslichkeitsverhalten des Phosphors aus den betrachteten Deponaten hinsichtlich unterschiedlicher pH-Werte zu untersuchen, wurden von den jeweiligen Proben schwefelsaure Aufschlüsse nach Kapitel 3.2.2 hergestellt. Hierbei wurde der Anteil der Säure im Lösungsmittel variiert. Aus dem Feststoffgehalt der Probe, der Konzentration der Säure und der Konzentration des Phosphors in der filtrierten Lösung folgt die spezifische lösliche Phosphormenge:

$$\dot{m}_P = \frac{C_{P,F} \left(V_{H_2O} + \frac{m_S \cdot (1-TS) + V_A \cdot \rho_A \cdot (1-C_A)}{\rho_{H_2O}} \right)}{m_S \cdot TS} \quad \text{Gl. 3-1}$$

Hierin sind:

\dot{m}_P	spezifische, lösliche Phosphormenge $\left[\frac{g^P}{kg TS} \right]$
$C_{P,F}$	Phosphorkonzentration im Filtrat $\left[\frac{g}{l} \right]$
V_{H_2O}	Volumen des Wasseranteils im Lösungsmittel $[l]$
m_S	Feuchtmasse der Probe $[kg]$
TS	Trockensubstanzgehalt $[-]$
V_A	Volumen des Säureanteils im Lösungsmittel $[l]$
ρ_A	Dichte der Säure $\left[\frac{kg}{l} \right]$
ρ_{H_2O}	Dichte Wasser $\left[1 \frac{kg}{l} \right]$
C_A	Konzentration der Säure $\left[\frac{kg}{kg} \right]$

Weiterhin ergibt sich der spezifische Säurebedarf in Bezug auf die Trockensubstanz zu:

$$\dot{m}_{A,TS} = \frac{V_A \cdot \rho_A \cdot C_A}{m_S \cdot TS} \quad \text{Gl. 3-2}$$

Mit:

$$\dot{m}_{A,TS} \quad \text{Spezifischer Säurebedarf bezogen auf die Trockensubstanz} \left[\frac{g^A}{kg TS} \right]$$

Hieraus lässt sich der spezifische Säurebedarf in Bezug auf den Phosphor bestimmen:

$$\dot{m}_{A,P} = \frac{\dot{m}_{A,TS}}{\dot{m}_P} \quad \text{Gl. 3-3}$$

Mit:

$$\dot{m}_{A,P} \quad \text{Spezifischer Säurebedarf bezogen auf Phosphor} \left[\frac{g^A}{g^P} \right]$$

3.3 Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Lösung und Rückfällung

Wie bereits in Kapitel 2.3 erläutert, weisen verschiedene Ionen Unterschiede in der pH-Wert-abhängigen Löslichkeit auf. Dieser Effekt kann zur gezielten An- oder Abreicherung bestimmter Stoffe in einzelnen Stoffströmen genutzt werden. In Abbildung 3-8 ist der Ablauf eines Versuches zur gestuften Phosphorlösung dargestellt. Die angegebenen pH-Werte orientieren sich an der untersuchten Klärschlammmasche und sind als exemplarisch anzusehen. Da sich der Großteil des Phosphors innerhalb eines bestimmten pH-Wertbereiches löst, wird zunächst ein saurer Aufschluss bei einem pH-Wert oberhalb dieses Bereiches hergestellt (1). Durch eine anschließende Filtration wird die Flüssigkeit gemeinsam mit den darin in Lösung gegangenen Stoffen von dem phosphorreichen Feststoff abgetrennt (2). Mit einem zweiten Säureaufschluss knapp unterhalb des hierzu optimalen pH-Wertes werden die Phosphate in Lösung gebracht. Der bei diesem pH-Wert nicht lösliche Teil der Schwermetalle und sonstigen Begleitstoffe verbleibt im Feststoff (3). Dieser wird durch einen weiteren Filtrationsschritt abgetrennt (4). Durch Neutralisation des verbleibenden Filtrats wird ein phosphorreiches Produkt ausgefällt (5) und mittels eines letzten Filtrationsschrittes von der Flüssigkeit abgetrennt (6).

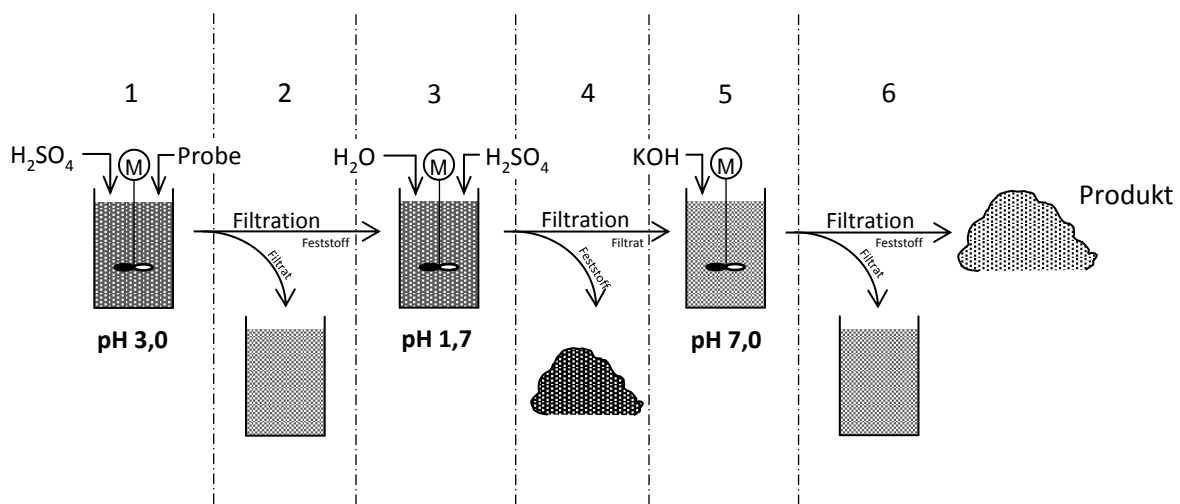


Abbildung 3-8: Versuchsablauf gestufte Phosphatlösung

Analog zur gestuften Phosphorlösung wurden Versuche zur gestuften Rückfällung durchgeführt (siehe Abbildung 3-9). Im Unterschied zur gestuften Phosphorlösung beginnt dieser Versuch mit einer weitest gehenden Phosphatlösung beim hierzu optimalen pH-Wert (1). Mittels Filtration wird der Feststoffanteil einschließlich nicht gelöster Stör- und Schadstoffe entfernt (2). Im dritten Schritt wird der pH-Wert gerade soweit angehoben, dass der Großteil des Phosphates ausfällt. Abschließend wird das phosphorreiche Produkt mittels Filtration von der stoffhaltigen Flüssigkeit abgetrennt (4).

Die Teilschritte beider Versuche erfolgen im gerührten Becherglas, der pH-Wert wurde mittels Titration von Säure oder Lauge eingestellt. Das Produkt der gestuften Phosphorlösung wird nachfolgend mit PGE, jenes der gestuften Rückfällung als FPG abgekürzt. Die behandelten Volumina der beschriebenen Versuche bewegten sich im Bereich von 200 -1000 ml, jeweils mit einem Wasser/Feststoffverhältnis von etwa 1:10. Für nachfolgende Versuche wurde zur Gewinnung größerer Mengen FPG ein Glasreaktor zur Behandlung von Volumina bis 15 l eingerichtet.

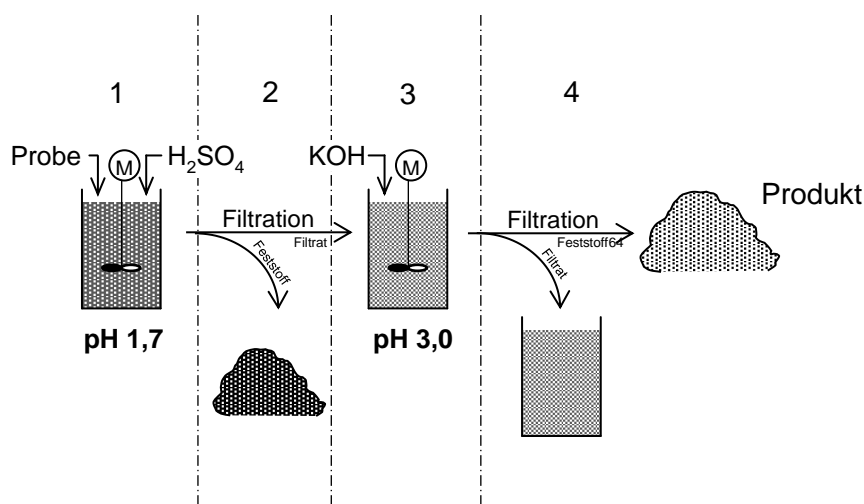


Abbildung 3-9: Versuchsablauf gestufte Rückfällung

3.4 Versuche zur Aufbereitung des Phosphors mittels Ionenaustauschern

Da Phosphationen negative Ladungen aufweisen, besteht die Möglichkeit mit Hilfe sogenannter Ionentauscher schädliche oder störende Begleitstoffe zu entfernen, sofern diese Begleitstoffe positiv geladen sind. Bei Ionenaustauschern handelt es sich um Materialien, deren Oberfläche eine elektrische Ladung aufweist, an welche gegenteilig geladene Ionen elektrostatisch gebunden sind. Diese Bindung ist reversibel, so dass die Ionen durch Teilchen gleicher Ladung ausgetauscht werden können. Im Rahmen dieser Studie wurden Versuche durchgeführt, um durch Entfernung der positiv geladenen Kationen – im Wesentlichen Aluminium und Calcium - die Phosphatverfügbarkeit zu erhöhen. Hierzu wurde zunächst per saurem Aufschluss eine phosphatreiche Lösung aus FPG hergestellt. Es wurden sowohl Versuche mit einem Anionentauscher als auch mit einem Kationentauscher durchgeführt. Der Einsatz des Anionentauschers verfolgte das Ziel, die Phosphationen selektiv aus der Lösung zu entfernen und durch die anschließende Regeneration des Ionentauschers zurückzugewinnen. Der Kationentauscher sollte im Gegensatz dazu Eisen, Aluminium und Calcium aus der Lösung entfernen. Diese wurden jeweils in eine Glassäule eingebaut und von oben mit einer definierten Menge der Phosphatlösung aufgegeben. Nach einer kurzen Reaktionszeit wurde die Flüssigkeit aus der Säule abgelassen und mit de-ionisiertem Wasser nachgespült. Abschließend wurde der Ionentauscher regeneriert.

Tabelle 3-2: Übersicht über Versuche zum Einsatz von Ionenaustauscherharzen

	Kationentauscher	Anionentauscher
Verwendetes Produkt	Dowex 50 WX4 hydrogen form	Lewatit S100G
Regenerationsmittel	NaOH	NaCl
Phosphat in	Stammlösung	Regenerationslösung
Kationen in	Regenerationslösung	Stammlösung

3.5 Versuche zur Anwendbarkeit des Stuttgarter Verfahrens auf ausgewählte Deponate

Das Stuttgarter Verfahren dient wie in Kapitel 2.3 beschrieben der Gewinnung von MAP-Dünger aus Klärschlämmen. Da das Verfahren vor allem auf frische Schlämme aus der Metallsalzfällung ausgelegt ist, kann davon ausgegangen werden, dass es bei vergleichbaren Materialien, die ohne weitere Beimengungen deponiert wurden, grundsätzlich zur Anwendung in Frage kommt. Alterungsabhängige Einschränkungen hierzu waren durch die im Folgenden beschriebenen Versuche abzuklären. Bei Materialien mit großen Beimengungen ist darüber

hinaus mit Einschränkungen der Anwendbarkeit infolge ungünstiger chemischer wie physikalischer Stoffeigenschaften zu rechnen. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der vorliegenden Studie laborpraktische Untersuchungen zur Anwendbarkeit des Verfahrens bei den Proben KSnat und KSke durchgeführt. Die Versuche folgten hierbei dem in Kapitel 2.3 erläuterten Verfahrensablauf. Im Unterschied zum Großtechnischen Verfahren wurde bei der laborpraktischen Umsetzung auf Batchansätze für die Reaktoren und Filtration für die Fest/Flüssig-Trennung zurückgegriffen. Der genaue Versuchsablauf ist nachfolgend dargestellt:

1. **Lösung der Phosphate:** Der mit de-ionisiertem Wasser verdünnten Probe wird unter Rühren Schwefelsäure zugegeben, bis der für die Phosphatlösung optimale pH-Wert erreicht ist. Die Konzentrationen von $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$, Fe, Al und CA in der Lösung werden gemessen. Hierbei werden auch zeitabhängige Effekte untersucht.
2. **Filtration:** Die Feststoffe werden mittels Druckfiltration abgetrennt.
3. **Komplexbildung:** Dem Filtrat wird in Abhängigkeit von dessen Ca- und Al-Konzentration Tri-Natrium-Citrat als Komplexbildner zugegeben.
4. **Metallfällung:** Durch Zugabe von Natriumsulfid wird das gelöste Eisen ausgefällt. Hierzu ist weiterhin eine Anhebung des pH-Wertes auf pH 6 notwendig.
5. **Filtration:** Der ausgefällte Metallschlamm wird über Filtration abgetrennt.
6. **MAP-Fällung:** Durch Zugabe von Magnesiumoxid (MgO) wird MAP ausgefällt. Hierzu ist ein pH-Wert von pH 8,5 - 9,7 erforderlich sowie ein molares Verhältnis der Edukte Magnesium:Ammonium:Phosphat von etwa 2:1:1. Gegebenenfalls müssen Ammonium und Lauge hinzugegeben werden.
7. **Filtration:** Das Fällprodukt wird abgetrennt, getrocknet und labortechnisch auf seine Eignung als Düngemittel untersucht.

Bei jedem der genannten Schritte wurde durch Variation in der Dosierung der Betriebsmittel sowie der Behandlungsdauer versucht, das jeweilige, technische Optimum zu finden.

3.6 Versuche zur altersabhängigen Phosphatfraktionierung

Um mögliche Alterungseffekte durch eine zunehmende Festlegung der Phosphate über die Zeit zu erfassen, wurden neben den erwähnten XRD-Analysen, vergleichende Untersuchungen zur Phosphatfraktionierung durchgeführt. Fraktionierung meint in diesem Zusammenhang die Verteilung des Phosphates auf verschiedene Bindungspartner. Um dies zu untersuchen, wurden in der Vergangenheit eine Vielzahl verschiedener Verfahren vorgestellt, unter anderem jenes nach (Hietjes et al. 1980). Hierbei handelt es sich um ein sequentielles Extraktionsverfahren, welches nacheinander zunächst die leicht verfügbaren Phosphate mittels Ammoniumchlorid-Lösung aus der Probe herauslöst. Im zweiten Schritt sollen dann die aluminium- und eisen gebundenen Phosphate durch basische Laugung mittels Natronlauge extrahiert werden. Schließlich erfolgt eine saure Laugung mittels Salzsäure, welche die verbliebenen Calcium gebundenen Phosphate lösen soll. Durch einen Vergleich von Deponaten und entsprechenden Frischabfällen sollten hierbei zeitabhängige Veränderungen untersucht werden. Durchgeführt wurden diese Untersuchungen an den Materialien KSA und KSnat. Erstere wurde hierbei mit Klärschlammasche aus der WFA Elverlingsen verglichen, das Material aus dem Schlammplatz Galp mit Klärschlamm aus der Kläranlage Abtsküche.

3.7 Säulenversuche zur Simulation des Langzeitverhaltens von Klärschlammaschen hinsichtlich von Umlagerungsprozessen des Phosphors

Da die Verfügbarkeit deponierter Klärschlammaschen unterschiedlichen Alters als Probenmaterial sehr begrenzt ist, wurden im Rahmen der vorliegenden Studie zwei Versuchsreihen zum Langzeitverhalten deponierter Klärschlammaschen durchgeführt. Der Schwerpunkt dieser Untersuchungen lag auf Evaluation etwaiger Phosphorverluste durch Umlagerungsprozesse bei verschiedenen Randbedingungen. Das zugehörige Untersuchungsprogramm wurde eigens

entwickelt, um besonders solche Randbedingungen zu berücksichtigen, die bei der Phosphorlaugung durch Niederschlagswasser eine besondere Rolle spielen könnten. Die erste Versuchsreihe mit einer Laufzeit von zwei Monaten diente hierbei der Evaluation des gewählten Versuchsaufbaus, des Probenahmeplans sowie geeigneter Untersuchungsparameter. Für die zweite Versuchsreihe wurde eine Dauer von fünf Monaten gewählt.

3.7.1 Versuchsreihe I

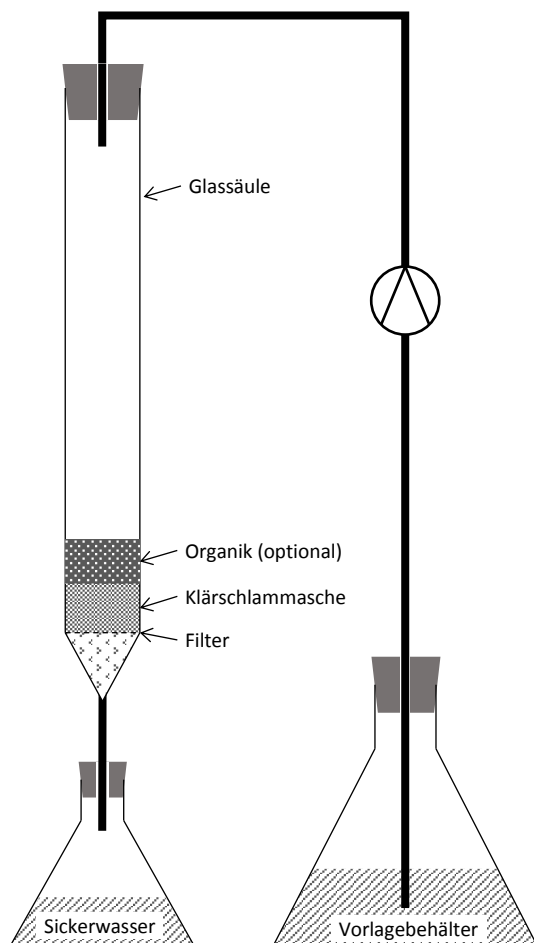


Abbildung 3-10: Versuchsaufbau Säulenversuch

Die Versuche zur zeitabhängigen Phosphorlaugung wurden entwickelt in Anlehnung an die SAV 3 nach Heyer et al. (1998) sowie den Säulenversuchen nach Durner et al. (2004). Es kommen Glassäulen mit einer Höhe von 70 cm und einem Durchmesser von 8,5 cm zum Einsatz. Die Säulen verfügen über einen trichterförmigen Auslass am unteren Ende. Der Konus des Trichters wurde mit Kunststofffüllkörpern ausgefüllt. Auf diese wurde ein Filterpapier aufgelegt, um den Austrag von Klärschlammasche über das Sickerwasser zu verhindern. Im Anschluss wurden 26 g getrocknete Klärschlammasche handverdichtet eingebaut, wodurch sich eine Schichthöhe von etwa 2 cm ergab. Die Beaufschlagung mit künstlichem Regenwasser erfolgte mittels einer Dosierpumpe für 15 min täglich, über ein loses Schlauchende. Um eine Beeinträchtigung der Messergebnisse durch Verdunstung zu vermeiden, wurden Vorlage- und Sickerwasserbehälter verschlossen. Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 3-10 dargestellt.

Die eingesetzten Glassäulen haben den Vorteil, dass sich bevorzugte Fließwege und Totzonen zumindest im Randbereich bereits während Versuchsbetrieb gezeigt hätten.

Es wurde Klärschlammasche aus einem Zwischenlager auf der Deponie Raffelsberg eingesetzt. Diese war zum Zeitpunkt der Entnahme etwa 3 Wochen der Witterung ausgesetzt gewesen und stammte aus der Wirbelschichtfeuerungsanlage der WFA Elverlingsen GmbH. Die täglich applizierte Niederschlagsmenge betrug 30 ml, was einem durchschnittlichen Niederschlag von 5,3 l/m²-d oder 700 l/m²-a entspricht, wie er am Standort Mülheim an der Ruhr zu erwarten ist. Um die Versuchsbedingungen möglichst realistisch zu gestalten, wurde die tägliche Regenmenge auf Basis der Anzahl von Regentagen mit mehr als 1 mm Niederschlagshöhe ermittelt. Am gewählten Standort ist dies an 132 Tagen im Jahr der Fall. Die Versuchsreihe bestand aus 5 Versuchsansätzen. Es kamen Niederschläge mit unterschiedlichen pH-Werten zum Einsatz. Um eventuelle Einflüsse durch den Kontakt mit organischen Abfällen zu untersuchen, wurde bei zwei Versuchsansätzen eine Schicht aus Kompost auf die Klärschlammasche aufgebracht, zusätzlich wurde bei diesen Ansätzen eine größere Menge Klärschlammasche eingebaut, so dass diese eine Schichthöhe von etwa 4 cm aufwies. An jeweils drei Tagen pro Woche wurden für alle fünf Ansätze die ortho-Phosphatkonzentration und der pH-Wert im Sickerwasser bestimmt. Aus logistischen Gründen wurden die beiden Versuchsansätze mit Kompostabdeckung eine Woche später als die anderen Ansätze gestartet. In Tabelle 3-3 ist das Versuchsprogramm der ersten Versuchsreihe zusammengefasst.

Tabelle 3-3: Versuchsprogramm Säulenversuche, Versuchsreihe I

Kennz. ¹⁾	Berechnungsrate	Organik	pH-Wert	Versuchsbeginn	Versuchsende
1x/2	1-fach	-	2,0	08.01.2015	04.03.2015
1x/4,5	1-fach	-	4,5	08.01.2015	04.03.2015
1x/5,5	1-fach	-	5,5	08.01.2015	04.03.2015
1x/4,5/org	1-fach	x	4,5	15.01.2015	04.03.2015
1x/5,5/org	1-fach	x	5,5	15.01.2015	04.03.2015

¹⁾ Die Kennzeichnung ergibt sich aus den jeweiligen Werten für Berechnungsrate, pH-Wert und Organik

3.7.2 Versuchsreihe II

Aus den Beobachtungen und Ergebnissen der ersten Versuchsreihe ergaben sich zahlreiche Erkenntnisse, aus welchen für den zweiten Durchlauf folgende Änderungen abgeleitet wurden:

- Teilweiser Ersatz der Kunststofffüllkörper durch Glaswolle, um Funktion des Papierfilters zu unterstützen;
- Optimierung der Niederschlagsstreuung zwecks Vermeidung der Ausbildung bevorzugter Fließwege;
- identische Schichthöhen, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten.

Darüber hinaus wurde ein deutlich längerer Versuchszeitraum von 166 Tagen angesetzt, was auch eine deutlich höhere Einbauhöhe erlaubte. Da das Ziel der Säulenversuche in der Simulation des Langzeitverhaltens der Klärschlammaschen lag, wurde das Versuchsprogramm erweitert, um durch unterschiedliche Niederschlagsraten längere Ablagerungszeiträume zu simulieren. Mit dem Ziel, eine gleichmäßige Verdichtung und somit gleichförmige Durchfeuchtung des Probenkörpers zu gewährleisten, erfolgte der Einbau der Klärschlammasche in mehreren Schichten. Diese wurden jeweils mit Hilfe einer Glasflasche verdichtet. Anschließend wurde die Masse der eingebauten Asche bestimmt.

Während bei der ersten Versuchsreihe vor allem die Entwicklung der Sickerwasserzusammensetzung im Vordergrund stand, um die prinzipielle Funktionalität des Versuchsaufbaus zu überprüfen, wurde das Untersuchungsprogramm im zweiten Durchgang um eine regelmäßige Feststoffanalytik ergänzt. Neben dem pH-Wert der Feststoffproben wurden die Parameter Phosphor, Calcium, Aluminium und Eisen bestimmt. Die Entnahme der Feststoffproben erfolgte durch seitliche Öffnungen der Glassäule. Diese waren im Normalbetrieb verschlossen, die Stutzen mit Schaumstoff ausgefüllt, um die Ausbildung von Totzonen zu verhindern. Wie in der ersten Versuchsreihe wurde erneut der Einfluss einer organikhaltigen Deckschicht untersucht, in dem drei der insgesamt zwölf Versuchsansätze mit Kompost abgedeckt wurden. Bei einem dieser drei Ansätze wurde zudem der Zutritt von Luftsauerstoff unterbunden, um einen Deponiekörper mit anaeroben Verhältnisse zu simulieren.



Abbildung 3-11: Filterschicht mit Glaswolle vor Einbau der Asche

Tabelle 3-4: Versuchsprogramm Säulenversuche, Versuchsreihe II

Kennzeichnung ¹⁾	Beregnungsrate	pH-Wert Niederschlag	Organik	Anaerob
1x/2	1-fach (30 ml/d)	2,0	-	-
1x/4	1-fach	4,0	-	-
1x/5,5	1-fach	5,5	-	-
1x/5,5/org	1-fach	5,5	X	-
2x/4	2-fach (60 ml/d)	4,0	-	-
2x/5,5	2-fach	5,5	-	-
2x/5,5/org	2-fach	5,5	X	-
2x/5,5/org/an	2-fach	5,5	X	X
4x/2	4-fach (120 ml/d)	2,0	-	-
4x/4	4-fach	4,0	-	-
4x/5,5	4-fach	5,5	-	-
4x/5,5/org	4-fach	5,5	X	-

¹⁾ Die Kennzeichnung ergibt sich aus den jeweiligen Werten für Beregnungsrate, pH-Wert, Organik und Anaerob

In Tabelle 3-4 ist das Versuchsprogramm einschließlich der Kurzbezeichnungen der einzelnen Versuchsansätze aus Versuchsreihe II zusammengefasst. Die Versuchsreihe wurde am 02.04.2015 gestartet und endete am 14.09.2015. Infolge der täglichen Beregnung und der Vernachlässigung regenfreier Tage bei der Bemessung des täglichen Niederschlages, konnten in diesem Zeitraum folgende Ablagerungszeiträume simuliert werden:

Tabelle 3-5: Simulationszeitraum in Abhängigkeit von der Beregnungsrate

Beregnungsrate	Simulierter Zeitraum
1-fach	1,25 a
2-fach	2,50 a
4-fach	5,00 a



Abbildung 3-12: Versuchsaufbau Säulenversuche Versuchsreihe II

4 Charakterisierung der Deponatproben

Im vorliegenden Kapitel werden anhand der Ergebnisse aus abfalltechnischer Basisanalytik, Elementaranalytik, Phosphoranalytik und Röntgendiffraktometrie die sechs unterschiedlichen Deponate charakterisiert und ihre Qualität hinsichtlich des Einsatzes in verschiedenen Phosphorrückgewinnungsverfahren bewertet.

4.1 Organoleptische Ansprache

4.1.1 Siedlungsabfalldeponat (SiA)

Das heterogene Material der Deponie Pohlische Heide zeigte hohe Volumenanteile an Kunststoffen sowie einzelne Zonen dunklen, feuchten Materials vermutlich organischen Ursprungs. Darüber hinaus waren Zonen mit hohen Anteilen mineralischer Feststoffe festzustellen. Abbildung 4-1 zeigt exemplarisch Teile des Probenmaterials aus einer der Probebohrungen (vergleiche Kapitel 3.1.1). Im Vergleich zu den anderen Schürfen wurde bei K3 ein höherer Anteil Grünschnitt festgestellt.



Abbildung 4-1: Bohrkern PBK1.1; unten: 0-3,m; oben: 5-8m

4.1.2 Müllverbrennungsschlacke (MVS)

Das Material aus der MVA-Schlacke war grau und vorwiegend feinkörnig mit vereinzelt Konglomeraten. Die Bohrkern wiesen einige Horizonte mit abweichender Färbung oder Korngröße auf. Vereinzelt waren metallische Reststoffe wie Besteck, Münzen oder Kabelreste nachweisbar.



Abbildung 4-2: Bohrung auf MVA-Schlackedeponie Offenbach (l), Bohrkern (r)

4.1.3 Natürlich entwässerter Klärschlamm (KSnat)

Wie bereits im Luftbild (Abbildung 3-5) zu erahnen, zeigte der Schlammplatz Galp flächenweise einen starken Bewuchs vorwiegend mit Schilf und kleineren Büschen. Nach der mechanischen Vorbehandlung war das Material homogen, pumpfähig und wies einen erdig-fauligen Geruch auf. Nach Zugabe des Flockungspolymers und der anschließenden Entwässerung ergibt sich ein weitgehend homogenes, krümeliges, schwarzes Material. Eine weitere Probe, die direkt aus dem Schlammplatz entnommen wurde, ohne Zugaben von Flockungshilfsmitteln und mechanische Entwässerung, wies eine gallertartige Konsistenz auf.



Abbildung 4-3: Schlammplatz Galp (von l. n. r.): Mechanische Reinigung, Zwischenlager, Probenmaterial

4.1.4 Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm (KSke)

Auf der Filterkuchendeponie Raffelberg, welche zum Zeitpunkt der Probennahme über keine Oberflächenabdichtung verfügte, zeigte das Ablagerungsfeld des Kalk-Eisen stabilisierten Klärschlammes einen starken, teils mannshohen Bewuchs, vornehmlich mit Brennnesseln. Das oberflächennahe Material bis etwa 50 cm Tiefe war bräunlich-grau bei einem erdigen Geruch. In größerer Tiefe war das Material dunkler, teils schwarz bei fauligem Geruch. Das Material zeigte weiterhin schwarze Einschlüsse sowie kleine kieselartige Konglomerate.



Abbildung 4-4: Probenahmestelle Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm (l) und entnommenes Material (r)

4.1.5 Mineralisch stabilisierter Klärschlamm (KSms)

Ebenso wie beim Kalk-Eisen stabilisierten Klärschlamm zeigte sich ein hoher Bewuchs, vornehmlich mit Brennnesseln, aber auch mit Gräsern und Wildkräutern. Das oberflächennahe Material war grau mit weißen Einschlüssen. Es wies einen hohen Anteil teils steinartiger Konglomerate und Einschlüsse auf. Ab einer geringen Tiefe wies das Material einen starken Ammoniakgeruch auf, bei leicht bräunlicher Färbung.



Abbildung 4-5: Probenahmestelle mineralisch stabilisierter Klärschlamm (l) und entnommenes Material (r)

4.1.6 Klärschlammasche (KSA)

Am Ort der Probennahme zeigte sich lediglich leichte grasartige Vegetation. Das Material war homogen und feinkörnig bei vereinzelter Bildung von Konglomeraten. Es zeigte eine rötlich braune Färbung und wies keinerlei Geruch auf. Die Ablagerungsfläche war wie an allen drei Probennahmestellen des Standortes Raffelberg begeh- und befahrbar.



Abbildung 4-6: Probenahmestelle Klärschlammasche (l) und entnommenes Material (r)

Als Vergleichsmaterial zum Klärschlammaschedeponat wurden frische Kesselasche aus der Wirbelschichtfeuerungsanlage Elverlingsen, aus welcher auch das Deponat stammte, herangezogen sowie selbiges Material nach mehrwöchiger Haldenlagerung auf der Deponie. Im Vergleich zur frischen Asche war das Deponat grobkörniger und wies, infolge des Bewuchses, sichtbare organische Verunreinigungen wie Wurzeln und Blätter auf. Die frische Kesselasche wies im Vergleich zum deutlich rotbraunen Deponat eine gräuliche Färbung auf. In dem Material aus der Haldenlagerung waren nach mehrwöchigem Witterungseinfluss erste, lose Konglomerate zu finden. Die vom Deponat bekannte rotbraune Färbung war deutlich ausgeprägter als bei der frischen Kesselasche. Die Konglomerate im Deponat und in dem Material aus der Haldenlagerung waren meist durch geringe mechanische Belastung zu zerstören.



Abbildung 4-7: Vergleichsproben – Kesselasche aus der WFA-Elverlingsen (links) und nach mehrwöchiger Haldenlagerung (rechts)

4.2 Abfalltechnische Basisanalytik

4.2.1 Wassergehalt und Trockensubstanz

Infolge eines, bei der Probennahme festgestellten, teilweisen Sickerwassereinstaus in der Deponie Pohlsche Heide, wiesen die entnommenen Proben große Schwankungen im Wassergehalt auf. Die gemessenen Werte bewegten sich im Bereich zwischen 35% und 55%. Das in dieser Studie vorwiegend betrachtete Feinkorn wies gegenüber den trockeneren Bereichen leicht niedrigere Wassergehalte von etwa 25 bis 30% auf. Die Müllverbrennungsschlacke

zeigte den größten Anteil an Feststoffen auf. Der natürlich entwässerte Klärschlamm wies bei direkter Probennahme rund 14% Trockensubstanzgehalt auf, durch die mechanische Entwässerung verdoppelte sich der Wert auf 28%. Der Kalk-Eisen-stabilisierte Klärschlamm wies einen Trockensubstanzgehalt von 49% auf, beim mineralisch stabilisierten Klärschlamm sowie die Klärschlammasche lagen die Werte bei 70%.

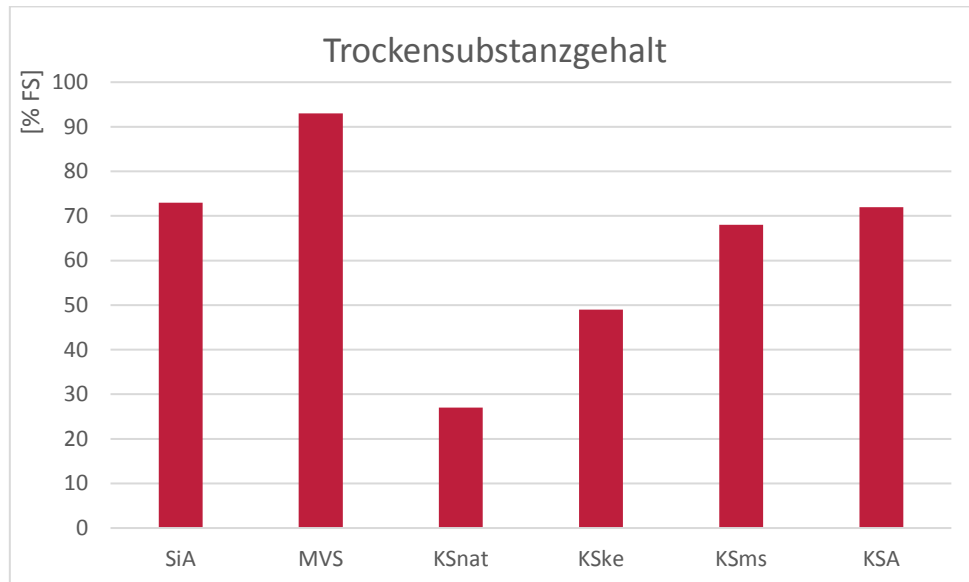


Abbildung 4-8: Trockensubstanzgehalt der Deponate

4.2.2 Organikgehalt

Der Glühverlust des Siedlungsabfalldeponats weist Schwankungen im Bereich von 8 – 40% TS auf. Beim Feinkorn zwischen 1 und 8 mm Korndurchmesser liegt der Wert zwischen 10 und 25% TS. In Abbildung 4-9 ist der Mittelwert dieser Fraktion für Schurf K3 aufgeführt. Dieses Material kam auch bei den weiteren Analysen zum Einsatz. Der Glühverlust der Müllverbrennungsschlacke liegt bei 2% TS. Der natürlich entwässerte Klärschlamm weist mit 44% TS den höchsten Glühverlust auf, der Kalk-Eisen stabilisierte Klärschlamm kommt hier mit 21% TS auf knapp die Hälfte. Der Glühverlust des mineralisch stabilisierten Klärschlamm erreicht mit 12% TS im Vergleich zu KSnat gut ein Viertel. Die Klärschlammasche erreicht mit der Müllverbrennungsschlacke vergleichbare Werte.

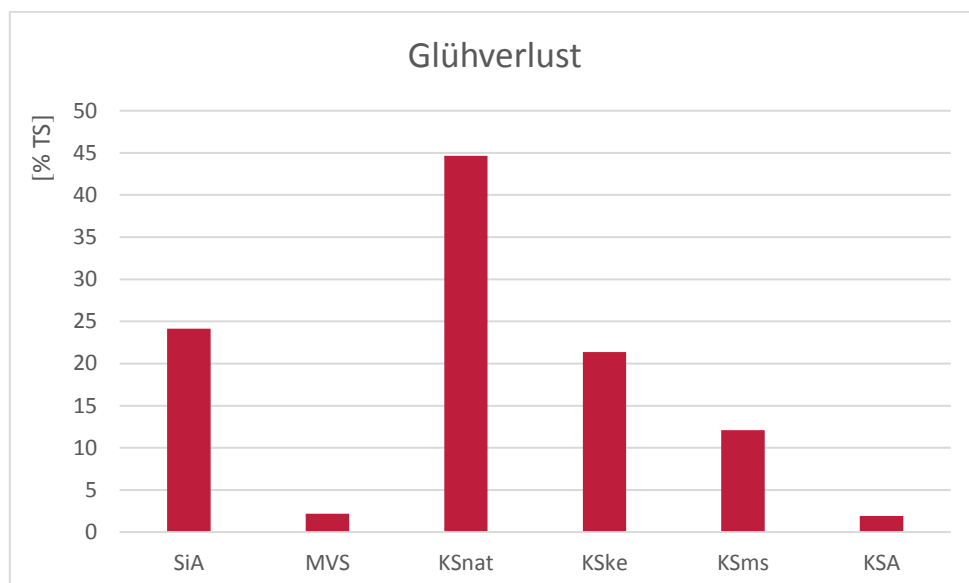


Abbildung 4-9: Glühverlust der Deponate

Die gemessenen Werte des Gesamten organischen Kohlenstoffs verhalten sich analog zu den Beobachtungen beim Glühverlust.

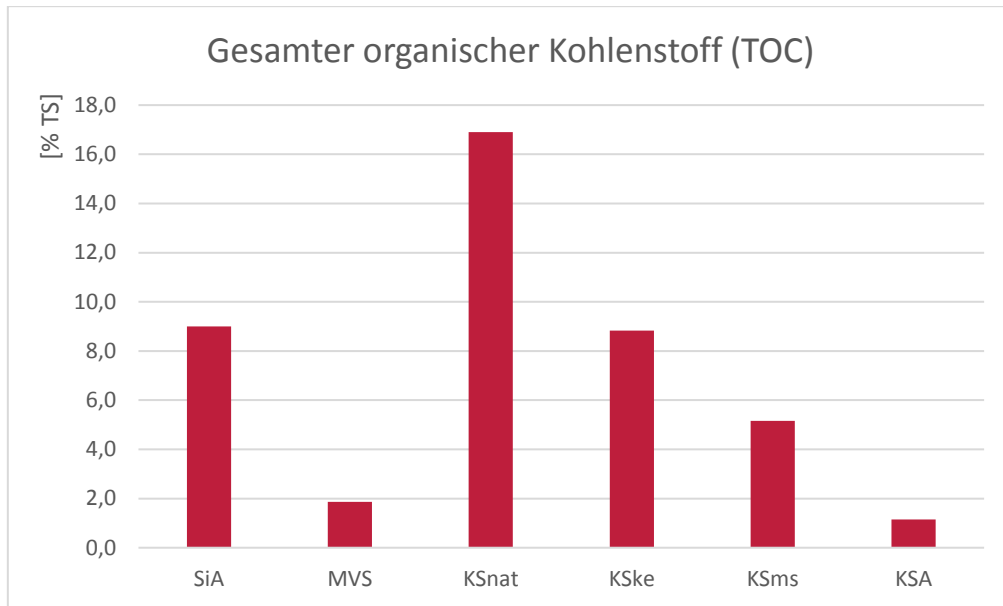


Abbildung 4-10: Organischer Kohlenstoff im Feststoff (TOC)

4.2.3 pH-Wert

Die Siedlungsabfälle sowie die konditionierten Klärschlämme weisen pH-Werte im neutralen Bereich auf. Die Wert des natürlich entwässerten Klärschlammes bewegt sich im leicht sauren, die der thermisch vorbehandelten Deponate im leicht alkalischen Bereich.

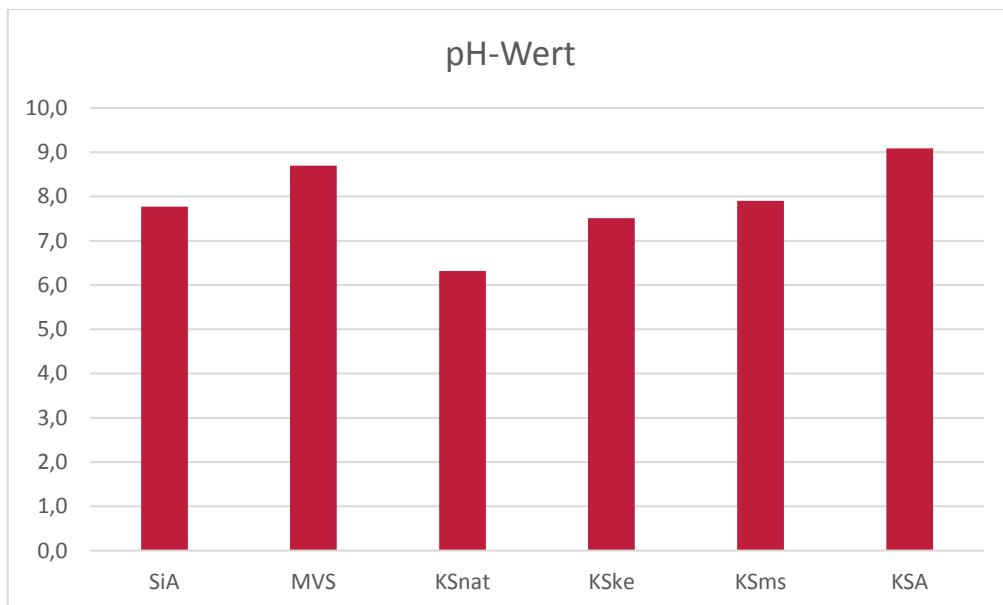


Abbildung 4-11: pH-Wert der Deponate

4.3 Phosphorgehalt

4.3.1 Vergleich der untersuchten Deponate

Bei der vergleichenden Bewertung der Inhaltsstoffe der unterschiedlichen Deponate ist zu beachten, dass die Trockensubstanz als Bezugsgröße durch die Höhe der organischen Substanz

beeinflusst wird. Durch Verringerung der organischen Substanz, infolge des biologischen Abbaus während der Lagerzeit, werden Schwermetalle aufkonzentriert. Durch die weitgehende Oxidation der organischen Substanz bei der Verbrennung ist dieser Effekt bei Schlacken und Aschen besonders ausgeprägt. Gegenüber frischen Schlämmen (Rohschlamm, Faulschlamm) mit Anteilen an organischer Substanz von 45 bis 85% kann der Aufkonzentrationsfaktor zwischen 1,3 und 5 liegen.

Auch die zur Anwendung kommenden Zuschlagsstoffe erschweren einen Vergleich und eine Generalisierung der Ergebnisse. Die insbesondere vor dem Sachverhalt, dass die Qualität und der Umfang der Zuschlagstoffe stark variieren.

In Abbildung 4-12 sind die gemessenen Phosphorgehalte der verschiedenen Deponate bei unterschiedlichen Analysemethoden dargestellt. Der rote Balken zeigt jeweils den Wert der Photometrischen Analyse nach Schwefelsäureaufschluss gemäß Kapitel 3.2.2 bei 5 ml 98%-tiger Schwefelsäure in der Elutionslösung. Der graue Balken gibt den Wert der photometrischen Analyse nach Königswasseraufschluss wieder, der blaue Balken das Ergebnis der ICP-Messung. Bei den photometrischen Analysen wurde jeweils das Ortho-Phosphat gemessen. Die rote Linie markiert den Grenzwert der Phosphatrückgewinnungspflicht für Klärschlämme, wie sie für 2025 geplant ist (BMUB, 2015). Aufgrund der geringen Unterschiede zwischen den Ergebnissen bei unterschiedlichen Messverfahren kann die photometrische Phosphatmessung nach Schwefelsäureaufschluss für die meisten Materialien als zuverlässig angesehen werden, ein weiterer Aufschluss wie bei der Gesamtposphoranalyse erzielt bei niedrigen pH-Werten keine höheren Ergebnisse.

Die untersuchten Proben aus der Siedlungsabfalldéponie wiesen Werte zwischen 0,8 und 1,9 g P/kg TS auf. Die in Abbildung 4-12 dargestellten Werte geben die Mittelwerte der Kornfraktion 1 – 4 mm des Schurfes K3 wieder, welche im Vergleich die höchsten Ergebnisse bei den Siedlungsabfällen darstellen. Hinsichtlich der Müllverbrennungsschlacke wurden bei Schwefelsäureaufschluss zwischen 2,0 und 3,6 g P/kg TS bei Königswasseraufschluss 4,2 bis 5,8 mg P/kg TS gemessen. Der Mittelwert von 2,8 g P/kg TS bei Schwefelsäureaufschluss liegt rund 43% unterhalb des Königswasseraufschlusses mit im Mittel 4,97 g P/kg TS bei photometrischer Messung und 30% unter den Ergebnissen der ICP-Messung. Versuche zur Phosphorlösung mit Salzsäure aus Müllverbrennungsschlacke lieferten vergleichbare Werte wie der Königswasseraufschluss. Der natürlich entwässerte Klärschlamm erreicht Werte von 32 bis 33 g P/kg TS bei photometrischer Analyse nach Schwefelsäure- und Königswasseraufschluss. Der Wert der ICP-Messung fällt gegenüber den anderen Methoden deutlich ab. Beim Kalk-Eisen stabilisierten Klärschlamm liegt der Wert beim schwelsaurem Aufschluss mit knapp 20% Differenz deutlich unter dem Wert nach Königswasseraufschluss. Insgesamt bewegen sich die Werte für dieses Material um die 15 - 16 g P/kg TS, liegen also etwa bei der Hälfte des natürlich entwässerten Klärschlammes. Mit 7 – 8 g P/kg TS liegt der Phosphorgehalt des mineralisch stabilisierten Klärschlammes bei etwa einem Viertel im Vergleich zu dem Material aus dem Schlammplatz.

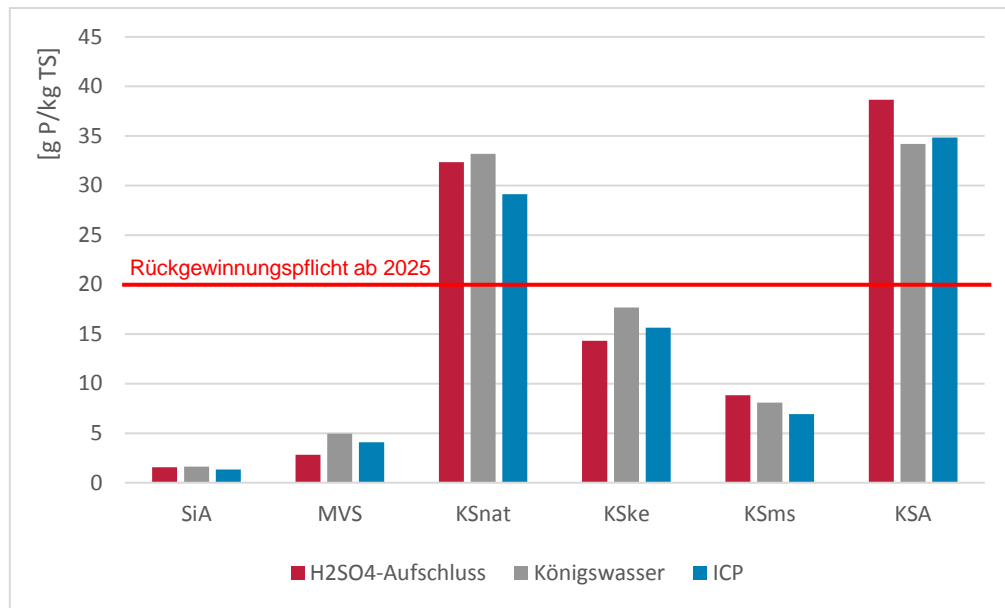


Abbildung 4-12: Messergebnisse für den Phosphorgehalt der Deponate, bei unterschiedlichen Aufschluss- und Messverfahren

4.3.2 Tiefenorientierte Phosphoranalysen Siedlungsabfalldeponie

Die Probebohrungen auf der Deponie Pohlische Heide im Jahr 2013 erlaubten eine erste, tiefenorientierte Beprobung des Siedlungsabfalldeponats. Da zu diesem Zeitpunkt noch keine ausreichenden Erfahrungen mit dem Material vorlagen, wurde das gelöste Phosphat nach schwefelsaurem Aufschluss bei pH 2,0 gemessen. Der optimale pH-Wert zur Lösung des Phosphors aus Siedlungsabfall liegt jedoch deutlich darunter (siehe Kapitel 4.9), weshalb Minderbefunde möglich sind. Abbildung 4-13 dient daher einer rein qualitativen Betrachtung der Phosphorverteilung über die Tiefe.

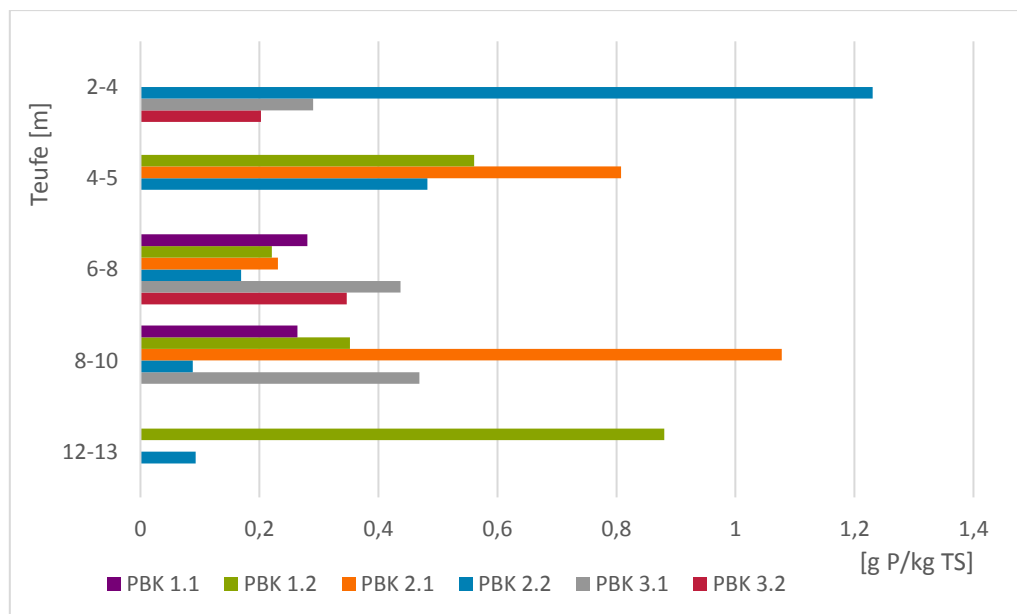


Abbildung 4-13: Phosphorkonzentration in Abhängigkeit von der Tiefe bei den Probebohrungen auf der Deponie Pohlische Heide

Wie in der Abbildung zu erkennen ist, ergibt sich keine Korrelation zwischen Tiefe und Phosphorgehalt der Probe. Während bei PBK 2.2 der Phosphorgehalt mit zunehmender Tiefe abnimmt, nimmt er bei PBK 3.1 leicht zu. Bei anderen Bohrkernen fällt der Wert zunächst ab, um weiter unten wieder anzusteigen (PBK 2.1, PBK 1.2).

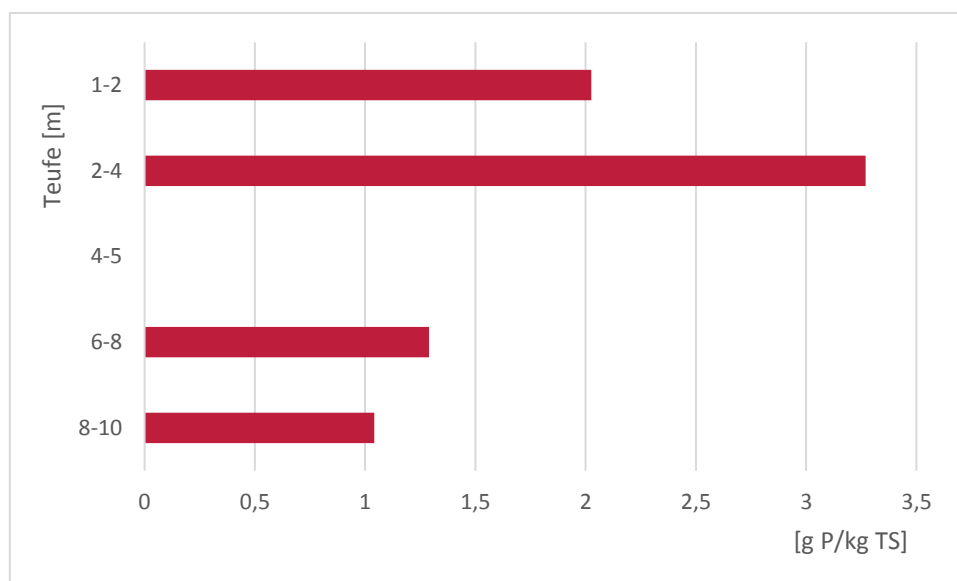


Abbildung 4-14: Phosphatgehalt bei Referenzbohrung R in Abhängigkeit von der Teufe

In Abbildung 4-14 sind die Daten einer im Rahmen der Probebohrungen durchgeführten Referenzbohrung dargestellt. Das Material wies bei 3 m graue und weiße Kristalle auf. Bei den Probebohrkernen wiesen einige Profile schwarze oder organisch-schwarze Horizonte auf. Dies war vor allem bei PBK 1.1 auf 10 m und bei PBK 1.2 auf 5 m Tiefe der Fall.

Die Phosphorgehalte verschiedener Siebschnitte der Siedlungsabfallproben sind in Abbildung 4-15 den jeweiligen Glühverlusten gegenübergestellt. Der Wert für Organo-Phosphor entspricht hierbei der Differenz zwischen Gesamtphosphor und Ortho-Phosphat wobei für K2 keine Daten zum Gesamtphosphor vorliegen. Kampagnenübergreifend sind keine Korrelationen zwischen dem Glühverlust und dem Phosphor- oder Ortho-Phosphatgehalt zu erkennen.

4.3.3 Tiefenorientierte Phosphatanalysen MVA-Schlackedeponie

Für die Bohrungen B1-B5 wurde tiefenorientiert das gelöste Ortho-Phosphate nach schwefelsaurem Aufschluss bei verschiedenen Säurekonzentrationen gemessen (vergleiche Kapitel 3.2.2 und 4.9). Zum tiefenorientierten Vergleich der Phosphorkonzentrationen werden in Abbildung 4-16 analog zu Kapitel 4.3.1 die Werte bei Zugabe von 5ml 98%-tiger Schwefelsäure aufgeführt.

Bei Betrachtung der Diagramme in Abbildung 4-16 lassen sich keine eindeutigen Hinweise für Umlagerungen erkennen. Zwar weisen die Profile von Bohrkern B1 und B5 in der Tendenz eine leichte, für Umlagerungsprozesse typische Zunahme der Konzentration mit zunehmender Tiefe auf, für die übrigen Bohrkern ist dies jedoch nicht zu erkennen. Insbesondere Bohrkern B3 weist eher eine atypische Abnahme der Konzentration über die Tiefe auf.

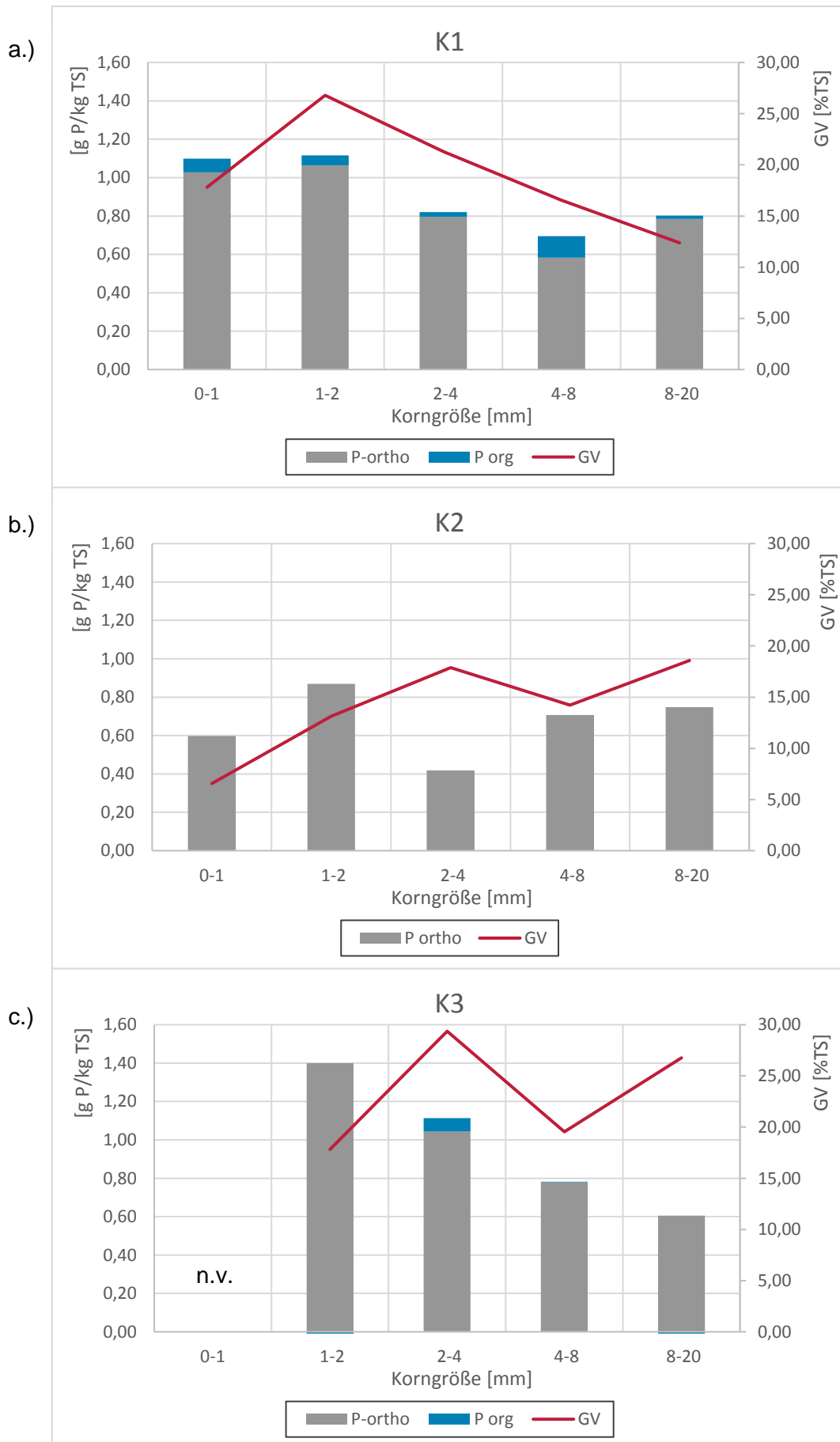


Abbildung 4-15a-c: Ortho-Phosphat (als $PO_4\text{-P}$), Organo-Phosphor und Glühverlust bei verschiedenen Korngrößen im Siedlungsabfall



Abbildung 4-16: Tiefenorientierte Darstellung der Phosphorgehalte in der MVA-Schlackedeponie Offenbach

4.4 Säureverbrauch bei der nasschemischen Phosphorrückgewinnung

Um die Effizienz nasschemischer Aufbereitungsverfahren mit saurer Aufschlussstufe zu beurteilen werden im Folgenden die zur optimalen Phosphorextraktion benötigten spezifischen Säuremengen dargestellt. Hierbei liegen jeweils die Daten zugrunde, bei welchen nach obigen Ergebnissen das Verhältnis zwischen der eingesetzten Säuremenge und dem gelösten Phosphor minimal wird, bei gleichzeitig möglichst maximaler Phosphorextraktion. In Abbildung 4-17 ist hierzu das Verhältnis von Schwefelsäure zu Trockensubstanz der Proben dargestellt. Wie zu sehen ist, wird beim Siedlungsabfall die geringste Säuremenge benötigt um die optimalen Bedingungen zur Phosphorextraktion einzustellen. Der Grund hierfür liegt im Wesentlichen in einer im Vergleich zu den anderen Materialien geringen Pufferkapazität. Es folgen die Müllverbrennungsschlacke und die Klärschlammasche. Bei den Klärschlämmen weist der mineralisch stabilisierte Klärschlamm mit rund 400 g H₂SO₄/kg TS den geringsten Säurebedarf für die notwendige pH-Wertabsenkung auf. Da beim natürlich entwässerten Klärschlamm der pH-Wert weniger weit abgesenkt muss ist auch hier von einer im Vergleich zu KSms höheren Pufferkapazität auszugehen.

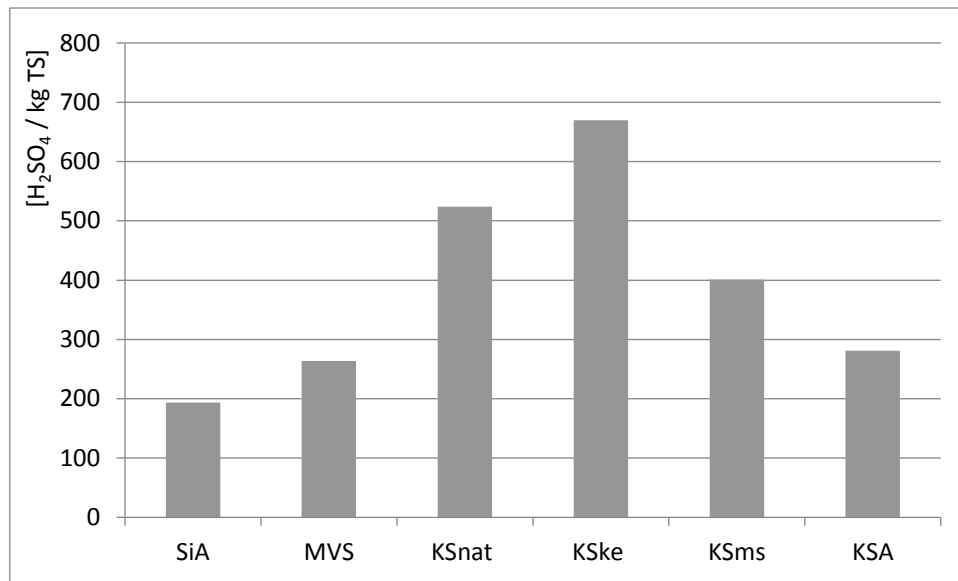


Abbildung 4-17: Säurebedarf zur optimalen Phosphorextraktion in Bezug auf die Trockenmasse

Der höchste Säurebedarf in Bezug auf die Trockensubstanz fällt beim Kalk-Eisen stabilisierten Klärschlamm an. Dies ist zum einen auf die notwendige starke pH-Wertabsenkung, zum anderen auf eine hohe Pufferkapazität infolge des sehr hohen Calciumgehalts zurückzuführen. Der Säurebedarf in Bezug auf die Trockensubstanz eignet sich zwar zur weiteren Charakterisierung der Ausgangsmaterialien, bei der bilanziellen Bewertung der sauren Phosphorextraktion trifft dies hingegen nur eingeschränkt zu. Besser geeignet ist der Blick auf das Verhältnis von Säure zu extrahiertem Phosphor, wie er in Abbildung 4-18 dargestellt ist. Vor allem infolge des geringen Phosphorgehalts erreichte das Siedlungsabfalldéponat einen extrem hohen Säurebedarf von rund 190 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g P}$. Dieser ist mehr als 20-mal so hoch wie bei der Klärschlammmasche mit 8,0 g $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{g P}$. Die Müllverbrennungsschlacke sowie die durch Zuschlagstoffe beeinträchtigten Klärschlämme KSke und KSms zeigen ebenfalls deutlich erhöhte Säureverbräuche.

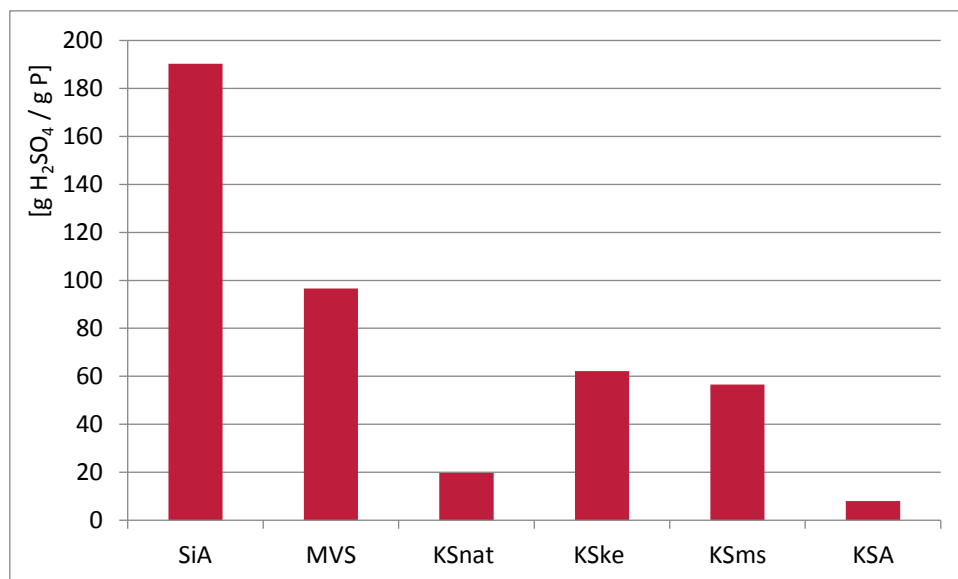


Abbildung 4-18: Säurebedarf zur optimalen Phosphorextraktion in Bezug auf die extrahierte Phosphormenge

Wie in Abbildung 4-12 zu sehen, liegt der Phosphorgehalt dieser vier Deponate ebenfalls deutlich unterhalb des geplanten Grenzwertes zur Phosphorrückgewinnung, welcher einzig vom natürlich entwässerten Klärschlamm und der Klärschlammmasche unterschritten wird. Mit Blick

auf Phosphorgehalt und Säureverbrauch lässt sich somit zusammenfassen, dass aus technischer Sicht die Siedlungsabfälle sowie die Müllverbrennungsschlacke kaum und die qualitativ beeinträchtigten Klärschlämme KSke und KSms nur eingeschränkt für nasschemische Verfahren zur Phosphorrückgewinnung geeignet sind. Der natürlich entwässerte Klärschlamm sowie die Klärschlammasche bewegen sich in Bezug auf ihre Zusammensetzung und ihr Lösungsverhalten innerhalb der jeweiligen Schwankungsbreite vergleichbarer Frischmaterialien.

4.5 Messung der Phosphatlöslichkeit mittels CAL- und DL-Auszug

In Abbildung 4-19 ist die Löslichkeit des Phosphates nach CAL- und DL-Auszug in den verschiedenen Deponaten dargestellt. Die prozentuale Löslichkeit ergibt sich dabei aus der im jeweiligen Auszug nachgewiesenen Phosphatfracht zu derjenigen, wie sie nach Königswasser-aufschluss ermittelt wurde.

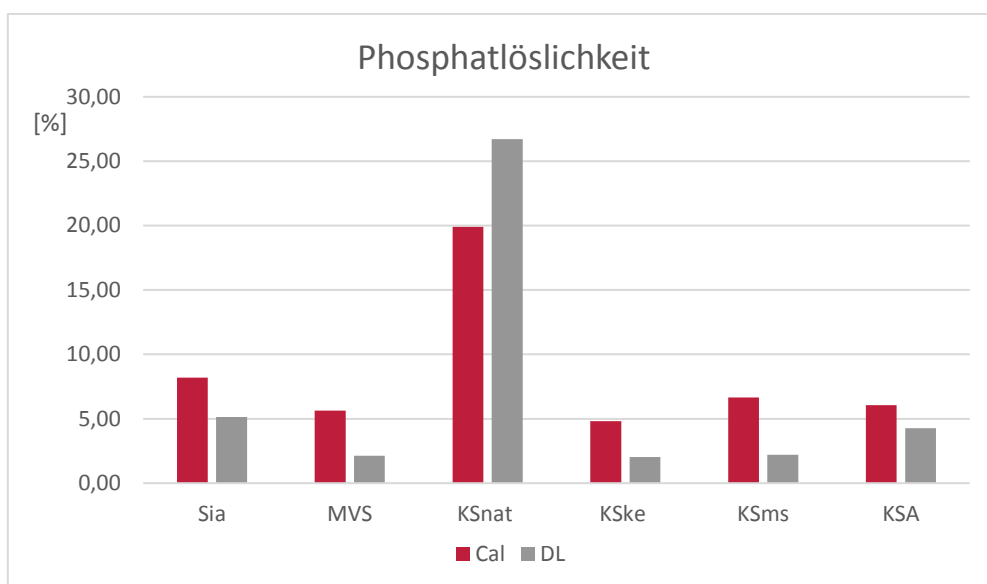


Abbildung 4-19: CAL- und DL-Löslichkeit des Phosphats in den untersuchten Deponaten

Wie bereits in Kapitel 3.2.5 erwähnt, dienen beide Auszüge zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates. Der DL-Auszug arbeitet dabei in einem niedrigerem pH-Bereich und soll zusätzlich das apatitgebundene Phosphat lösen. Beide Methoden dienen der Bodenanalytik im Agrarbereich. Die Eignung der Methode zur Abschätzung der Pflanzenverfügbarkeit ist dabei nach Leppin (2007) insofern eingeschränkt, als dass sich keine der Methoden in der Lage zeigte, organisch gebundenes Phosphat aufzuschließen. Bis auf den natürlich entwässerten Klärschlamm weisen alle Proben eine niedrige CAL- und DL-Löslichkeit auf. Auffällig ist, dass die Löslichkeit nach CAL-Auszug ebenfalls bei allen Proben außer KSnat deutlich über derjenigen nach DL-Auszug liegt, obgleich dieser nominell den stärkeren Aufschluss darstellt.

4.6 Elementaranalytik

4.6.1 Störionen

Unter Störionen im Sinne dieser Studie werden die Elemente Kalzium, Eisen und Aluminium bezeichnet. Diese sind nicht als schädlich eingestuft. Als Kationen gehen sie jedoch unter bestimmten Umständen enge Bindungen mit dem Anion Phosphat ein. Somit können diese Elemente die Löslichkeit und damit die Pflanzenverfügbarkeit des Phosphates beeinflussen.

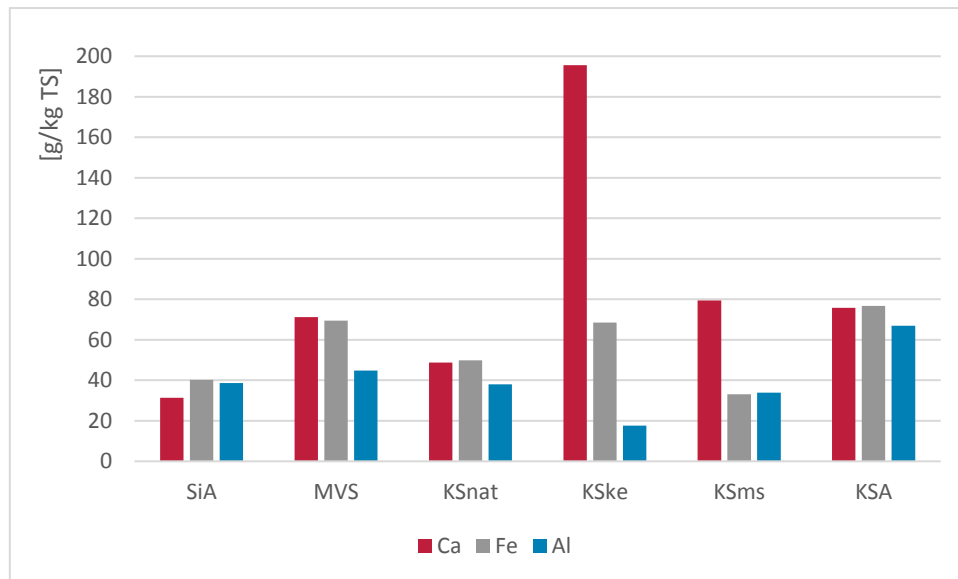


Abbildung 4-20: Konzentration der Störionen in den untersuchten Deponaten

Wie in Abbildung 4-20 zu sehen, ist die Befrachtung der verschiedenen Deponate mit Ausnahme des Kalziumgehaltes im Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlamm ähnlich. Das Siedlungsabfalldeponat weist leicht geringere Frachten auf, während die Asche und die Schlacke die obere Grenze markieren. Der Kalk-Eisen-stabilisierte Klärschlamm sticht deutlich hervor, der Kalziumgehalt übertrifft den des unbehandelten Klärschlammes um das Fünffache und auch der Eisengehalt ist verglichen mit den anderen Schlämmen leicht erhöht.

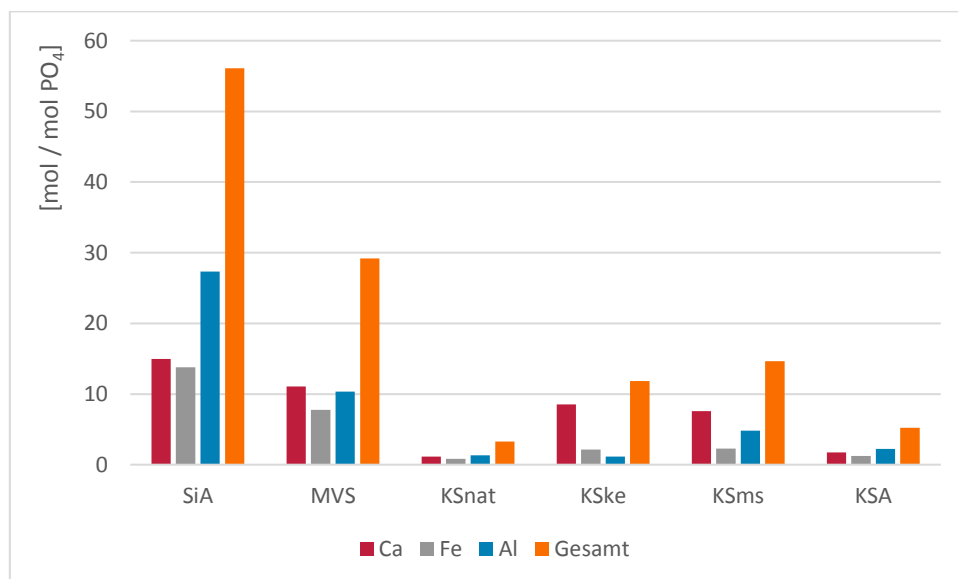


Abbildung 4-21: Molares Verhältnis von Störionen zu Phosphor

Abbildung 4-20 und die abgeleiteten Aussagen beziehen sich auf die absoluten Konzentrationen der Ionen. Wichtiger für die Beurteilung der Auswirkung der Störionen auf die Löslichkeit einer Verbindung ist jedoch das Verhältnis zwischen Anionen und Kationen, in diesem Fall von Störion zu Phosphat. So weist Calciumdihydrogenphosphat ($\text{Ca}[\text{H}_2\text{PO}_4]_2$) eine deutlich höhere Löslichkeit als beispielsweise Hydroxylapatit ($\text{Ca}_5[\text{F}, \text{Cl}, \text{OH}][(\text{PO}_4)_3]$). Das Verhältnis von Störionen zu Phosphor ist in Abbildung 4-21 dargestellt. Diese Werte erlauben eine erste qualitative Abschätzung der Phosphatlöslichkeit. Wie zu erkennen ist, weist das Siedlungsabfalldeponat hierbei mit 56 mol/mol P die mit Abstand höchsten Werte auf, obgleich die eigentliche Fracht

vergleichsweise moderat ausfällt. Bei der Müllverbrennungsschlacke liegt das stöchiometrische Verhältnis bei gut der Hälfte von jenem des Siedlungsabfalls, jedoch noch deutlich höher als bei den anderen Proben. Der natürlich entwässerte Klärschlamm und die Klärschlammasche weisen mit 3 beziehungsweise 5 mol/mol P die niedrigsten Werte auf. Insgesamt weisen die Werte aller sechs Materialien auf eine deutliche Beeinträchtigung der Phosphatlöslichkeit hin.

4.6.2 Schwermetalle

Die Schwermetallbelastung ist ein wichtiger Indikator für die Qualität eines Wertstoffes bei der Verwendung als Dünger oder in der Düngemittelproduktion. Aus diesem Grund wurden im Rahmen der Studie die nach DüMV relevanten Schwermetallkonzentrationen der verschiedenen Deponate gemessen. Um die Qualität der Proben bewerten zu können, werden sie, soweit vorhanden, dem jeweiligen Grenzwert sowie dem Schwellenwert zur Kennzeichnungspflicht gemäß Düngemittelverordnung (DüMV, Stand 5.12.2012) gegenübergestellt.

Die Schwermetallbelastungen liefern auch Hinweise für die anwendbaren methodischen Ansätze sowie zu erwartenden Aufwendungen bei der Erzeugung von Phosphatdüngemitteln. Zur weiteren Einordnung der Klärschlammanalysen zeigt Tabelle 4-1 die zeitliche Entwicklung der mittleren Schwermetallbelastung in Klärschlämmen zwischen 1983 und 2006. Wie zu erkennen ist hat die Belastung bei der Mehrzahl der Schwermetalle im Lauf der Zeit zu Teil deutlich abgenommen. Eine Ausnahme stellen Kupfer und Zink dar, welche vor allem durch haustechnischen Installationen stammen. In Tabelle 4-2 werden die Belastungen in der Bundesrepublik denen in Nordrhein-Westfalen gegenübergestellt. Es ist zu beachten, dass eine Berichtspflicht nur bei Klärschlämmen bestand, die zur Verwertung vorgesehen waren. Darüber hinaus wurden meist nur die in der Klärschlammverordnung geregelten Schwermetalle erfasst (Friedrich et al. 2001).

Tabelle 4-1: Entwicklung der mittleren Schwermetallgehalte im kommunalen Klärschlamm in Deutschland (Wiechmann et al. 2012)

mg/kg TS	1977	1982	1986-1990	1998	2001	2003	2005	2006
Blei	220	190	113	63	53	48	40,4	37,2
Cadmium	21	4,1	2,5	1,4	1,2	1,1	0,97	0,96
Chrom	630	80	62	49	45	42	37,1	36,7
Kupfer	378	370	322	289	304	305	306,4	300,4
Nickel	131	48	34	27	27	27	25,2	24,9
Quecksilber	4,8	2,3	2,3	1	0,8	0,7	0,59	0,59
Zink	2.140	1.480	1.045	835	794	746	738,2	713,5

Tabelle 4-2: Schwermetallbelastungen in kommunalen Klärschlämmen: Vergleich Bundesrepublik – NRW, gewichtete Mittel - Stand 1998 (Wiechmann et al. 2012; Friedrich et al. 2001)

mg/kg TS	Bundesweit	NRW
Blei	63	121
Cadmium	1,4	2,3
Chrom	49	106
Kupfer	289	352
Nickel	27	55
Quecksilber	1	1,4
Zink	835	1.169

In Abbildung 4-22 sind die Arsengehalte der Deponate dargestellt. Wie zu erkennen ist, unterschreiten sämtliche Deponate den Schwellenwert zur Kennzeichnungspflicht. Die höchsten Konzentrationen treten in den Verbrennungsrückständen (MSV, KSA) auf. Der Kalk-Eisen-stabilisierte Klärschlamm weist die geringsten Konzentrationen auf. Wiechmann et al. (2012) geben für aktuelle Klärschlämme eine Spanne von 5 bis 30 mg As/kg TS an. Die untersuchten Klärschlammdeponate weisen somit in puncto Arsen keine außerordentlich hohe oder niedrige Konzentration auf.

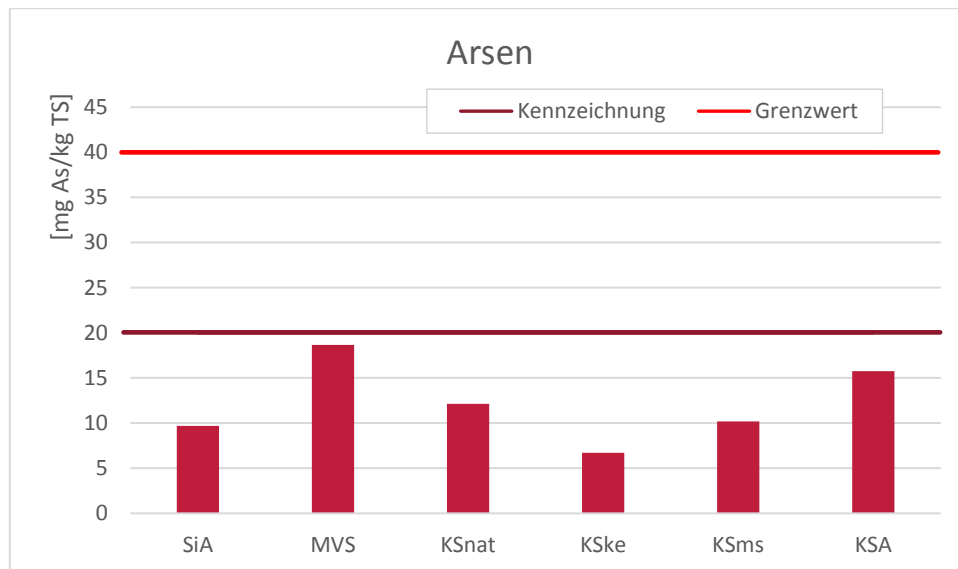


Abbildung 4-22: Arsengehalt der Deponate

Der in Abbildung 4-23 dargestellte Bleigehalt liegt für alle Deponate über dem Grenzwert, wobei die Müllverbrennungsschlacke diesen um mehr als das 13-fache überschreitet. Darüber hinaus liegt der Wert bei KSnat deutlich über den Mittelwerten nach Tabelle 4-1. Auch der im Vergleich hohe Mittelwert von 1977 wird deutlich überschritten. Wie aus Tabelle 4-2 ersichtlich, fielen die Schwermetallkonzentrationen in Nordrhein-Westfalen, zumindest im Jahr 1998, insgesamt höher aus als im bundesweiten Mittel. Der Wert für Blei liegt bei diesem Vergleich doppelt so hoch wie im Bundesdurchschnitt.

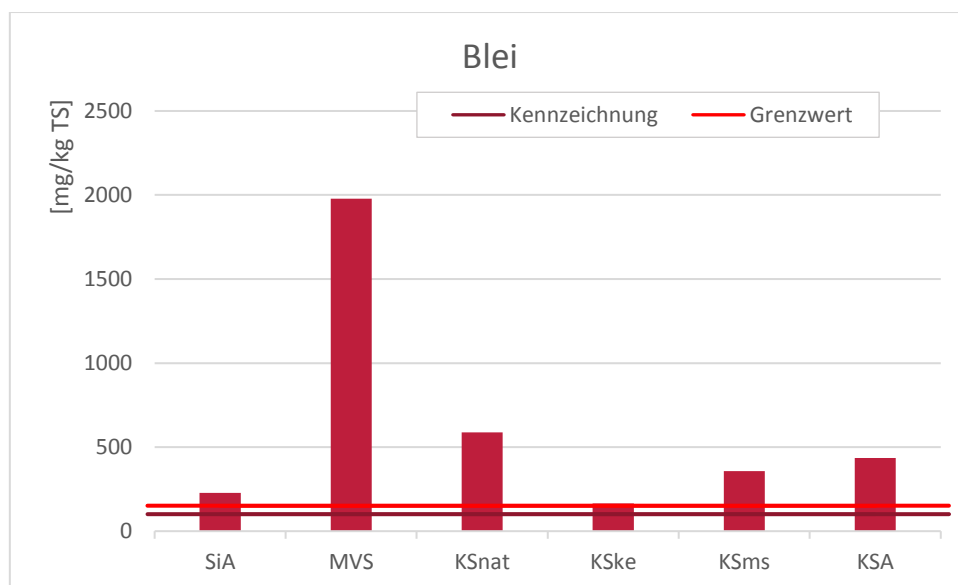


Abbildung 4-23: Bleigehalt der Deponate

Wie in Abbildung 4-24 wird der Grenzwert für Cadmium nach DüMV von allen Deponaten überschritten. Ebenso wie beim Blei liegt insbesondere die Belastung der Müllverbrennungsschlacke deutlich über dem zu Düngezwecken zulässigen Bereich. Dieser wird hierbei um etwa das 34-fache überschritten. Ebenfalls deutlich erhöht sind die Werte bei der Klärschlammmasche, welche mit 17 mg Cd/kg TS gut das 11-fache der zulässigen Konzentration aufweist, und dem mineralisch stabilisierten Klärschlamm (6-fach). Im Vergleich zu den genannten Mittelwerten, ist die Belastung von KSnat mit anderen Schlämmen aus den frühen 1980er Jahren vergleichbar, ungewöhnlich hoch fallen die Konzentrationen in KSms und KSA aus.

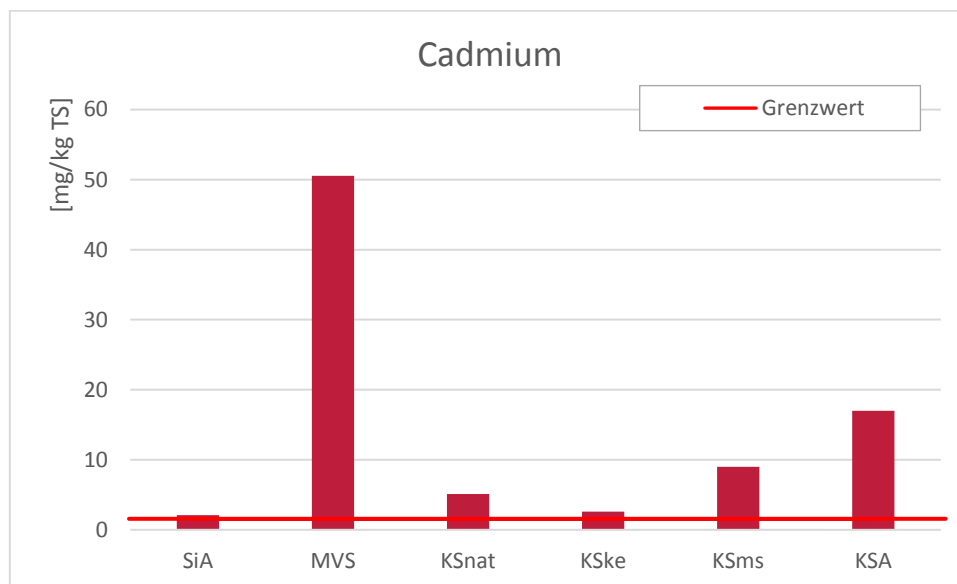


Abbildung 4-24: Cadmiumgehalt der Deponate

Für $\text{Chrom}_{\text{gesamt}}$ weist die DüMV keinen Grenzwert aus, sondern lediglich eine Kennzeichnungspflicht. Aus diesem Grund wird nachstehend der Grenzwert nach Bioabfallverordnung dargestellt, welcher von allen Deponaten überschritten wird. Für die Deponate aus der Klärschlamm Entsorgung wäre nach DüMV eine Kennzeichnung erforderlich. Die Klärschlammmasche weist mit 1.551,5 mg Cr/kg TS den größten Chromgehalt auf (siehe Abbildung 4-25). Bei Vergleich der Klärschlämme mit Tabelle 4-1 fällt auf, dass die Belastung von KSnat mit den mittleren Chromgehalten aus der Anfangszeit der Beschickung des Schlammplatzes Galp (1978) vergleichbar ist. Auch KSke gilt ähnliches, wobei an dieser Stelle auf Verdünnungseffekte durch die Zuschlagsstoffe hinzuweisen ist, welche bereits zuvor bei der Betrachtung der Parameter Glühverlust und Phosphorgehalt beobachtet werden konnten. Allein auf den Klärschlammanteil bezogen läge die Konzentration bei etwa 800 mg Cr/kg TS. Sehr hoch belastet erscheint KSms, zumal der Klärschlammanteil im Deponat lediglich etwa ein Viertel der Gesamtmasse ausmacht. Ebenfalls sehr hoch belastet sind die vergleichsweise jungen Klärschlammaschen. Zwar wäre der gemessene Wert für einen Vergleich mit den Klärschlämmen in etwa zu halbieren, läge mit rund 750 mg Cr/kg TS jedoch noch deutlich über den Vergleichswerten von Klärschlämmen des Ablagerungszeitraums ab 2003.

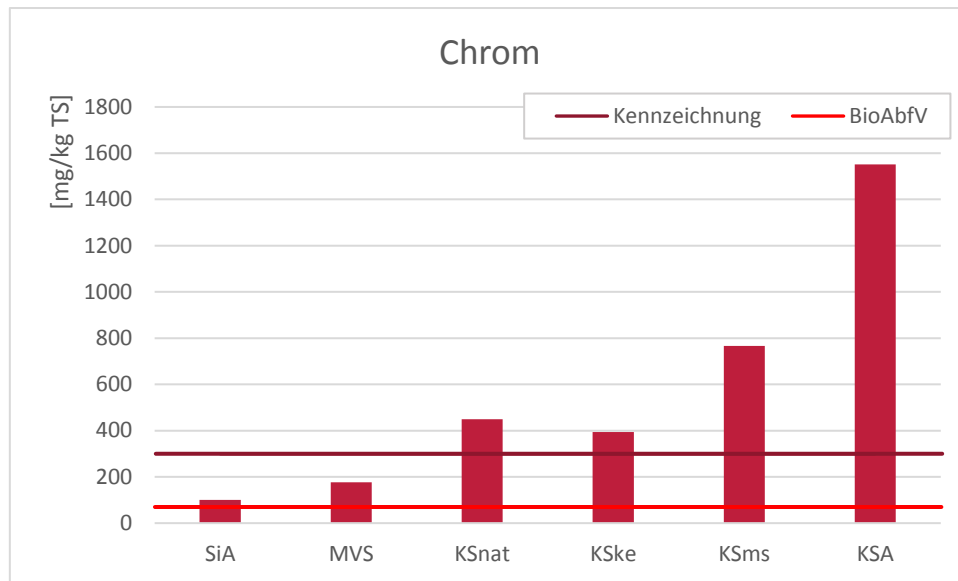


Abbildung 4-25: Chromgehalt der Deponate

Hinsichtlich des Cobalts wird, wie in Abbildung 4-26 zu sehen, bei der Müllverbrennungsschlacke die Kennzeichnungspflicht gemäß DüMV überschritten. Der Wert liegt erneut deutlich höher als bei den Vergleichsmaterialien, etwa doppelt so hoch wie bei den Deponaten aus der Klärschlamm Entsorgung und 9-mal so hoch wie bei dem Siedlungsabfall. Olivia et al. (2009) geben laut Wichmann et al. (2012) einen mittleren Cobaltgehalt von 6,53 für aktuelle Klärschlämme an. Diesen Wert übersteigen die Klärschlammdeponat teils um das Fünffache.

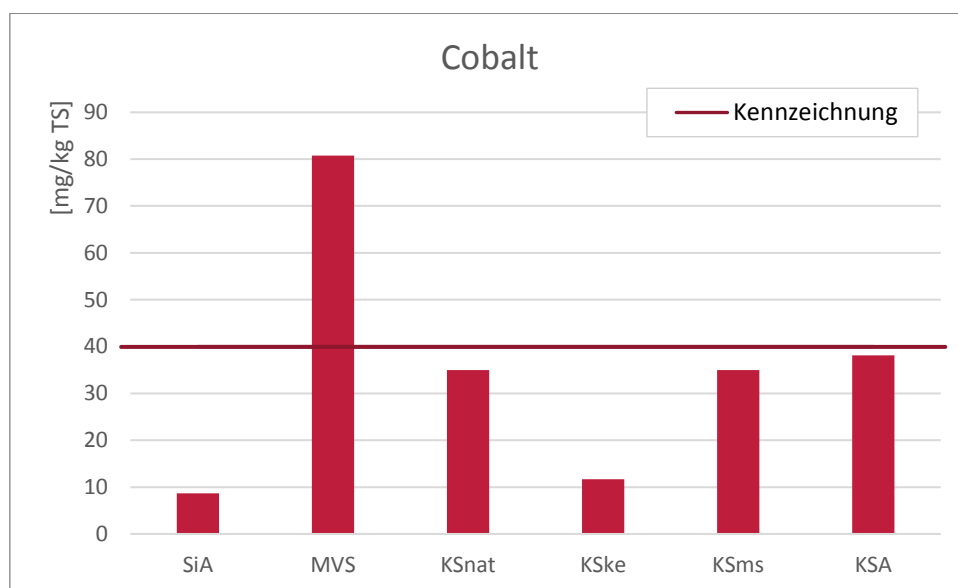


Abbildung 4-26: Cobaltgehalt in den Deponaten

Kupfer gilt als Pflanzenhilfsstoff, weshalb die DüMV lediglich eine Kennzeichnungspflicht ausweist. Diese wird lediglich vom Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlamm unterschritten. Da Kupfer in hohen Konzentrationen schädigende Wirkung aufweist (unter anderem Humantoxizität) weist die BioAbfV einen Grenzwert aus, dieser liegt unterhalb der Kennzeichnungspflicht nach DüMV und wird dementsprechend von allen Deponaten deutlich überschritten. Auch im Vergleich zum Bundes- und zum Landesmittel fallen die Werte der Klärschlämme und der Klärschlammasche hoch aus.

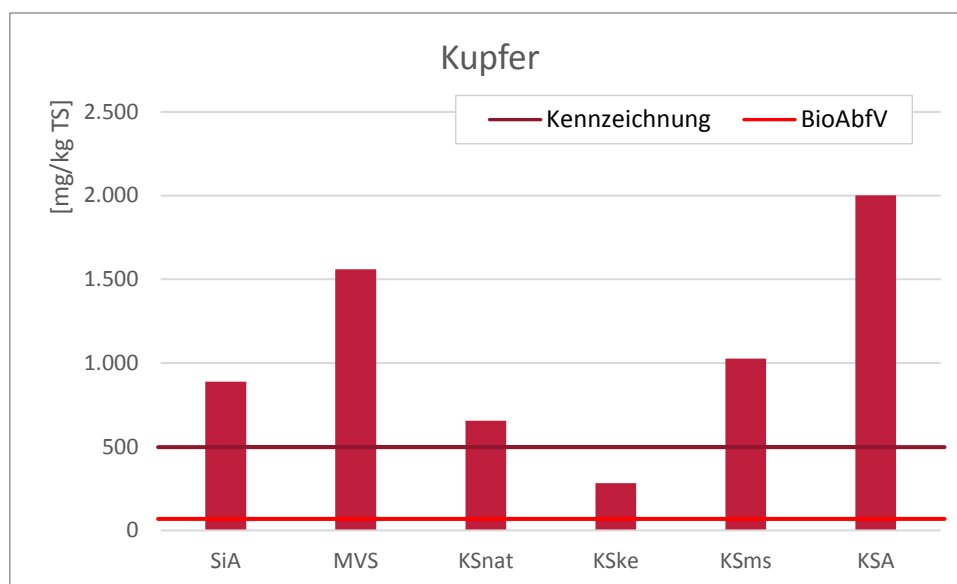


Abbildung 4-27: Kupfergehalt der Deponate

Mit Ausnahme der Klärschlammasche erreichen alle Deponate bei Quecksilber den Schwellenwert der Kennzeichnungspflicht. Der natürlich entwässerte Klärschlamm sowie die Müllverbrennungsschlacke überschreiten den Grenzwert nach DÜMV deutlich. Dabei ist die Belastung von KSnat, ähnlich wie beim Chrom, mit den Vergleichswerten am Übergang zwischen 1970er und 80er Jahren vergleichbar.

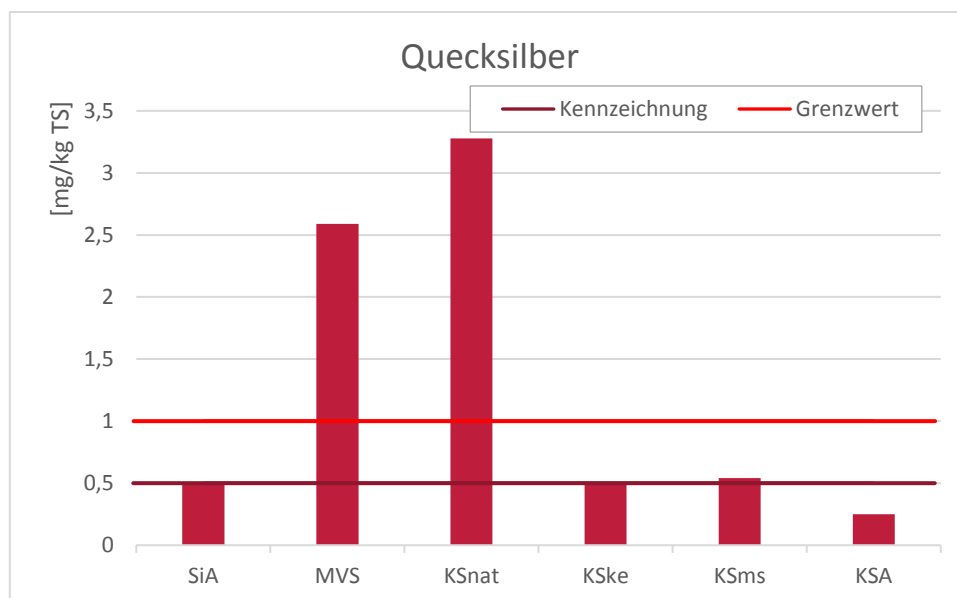


Abbildung 4-28: Quecksilberkonzentration der Deponate

Ebenso wie bei $\text{Chrom}_{\text{gesamt}}$ und Kupfer weist die Bioabfallverordnung einen Grenzwert für den Zinkgehalt auf, wo die DÜMV lediglich eine Kennzeichnungspflicht ausweist. Die Zinkkonzentrationen übertreffen bei allen Deponaten diesen Grenzwert, ebenso wird den Schwellenwert zur Kennzeichnungspflicht nach DÜMV. In Bezug auf die Vergleichswerte liegt der Zinkgehalt der Klärschlammdeponate im oberen Bereich oder deutlich darüber.

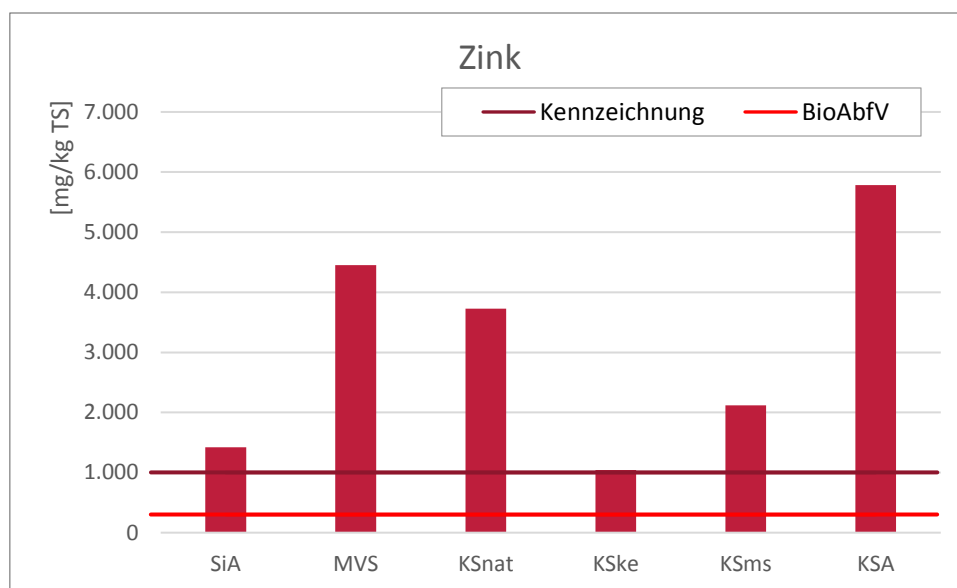


Abbildung 4-29: Zinkgehalt der Deponate

Hinsichtlich der Schwermetallgehalte lässt sich zusammenfassend festhalten, dass eine direkte Verwertung der Deponate als Düngemittel ohne weitere Aufbereitung nicht möglich ist. Wenngleich einzelne Materialien einzelne Grenzwerte der DüMV unterschreiten, so werden in keinem Fall alle genannten Parameter eingehalten. Darüber hinaus stellt sich die Frage, inwieweit die DüMV überhaupt Anwendung finden kann, da es sich bei den betrachteten Deponaten um Abfallstoffe handelt, deren Verwendung als Düngemittel der strengerer BioAbfV unterliegt, wobei diese ohnehin nur Stoffe aus der getrennten Sammlung organischer Reststoffe zulässt. Siedlungsabfall und Müllverbrennungsschlacke scheiden somit für eine Verwendung nach BioAbfV aus, bei den stabilisierten Klärschlämmen stellt sich die Frage, ob es angesichts der früheren Vermengung mit mineralischen Zuschlägen um Gemische im Sinne der BioAbfV §1 und §5 handelt und somit eine Bewertung der Ausgangsmaterialien notwendig wäre. Sofern dies überhaupt möglich wäre, ist mit Blick auf Kapitel 4.2.2 für einzelne Edukte bei KSke etwa von den doppelten, bei KSms den vierfachen Konzentrationen auszugehen.

Tabelle 4-3: Schwermetallgehalte in Müllverbrennungsschlacken nach 1990 (Reimann, 1996 zitiert aus Meinfelder et al. 2008)

mg /kg TS	Minimum	Maximum	Mittelwert
Arsen	3	22	12
Blei	600	5.200	1.600
Cadmium	0	82	10
Chrom	100	9.600	500
Kupfer	200	7.000	2.200
Nickel	40	760	150
Quecksilber	0	20	1
Zink	500	2.100	4.800

Die gemessenen Schwermetallgehalte in MVS bewegen sich innerhalb des Rahmens der Literaturwerte, liegen jedoch überwiegend deutlich im oberen Bereich.

Für Siedlungsabfälle liegen nur wenig Vergleichswerte vor. Rotter (2002) hat Literaturangaben zu Blei, Cadmium, Chrom und Quecksilber statistisch ausgewertet. Die hier untersuchten Proben aus der Siedlungsabfalldeponie Pohlsche Heide liegen mit Ausnahme von Quecksilber unterhalb der dort genannten Medianwerte in der Feinfraktion. Der gemessene Wert für

Quecksilber liegt deutlich unterhalb des 75%-Quantils. Für diese vier Schwermetalle kann somit von einer durchschnittlichen Belastung ausgegangen werden. Auch darüber hinaus lassen sich keine Anzeichen für eine übermäßige Schwermetallbelastung des untersuchten SiedlungsabfalldPONats erkennen.

4.7 Urangehalt der Deponate

In Abbildung 4-30 sind die Urangehalte der unterschiedlichen Deponate dargestellt. Hierbei liegen die Belastungen der unbehandelt deponierten Abfälle SiA und KSnat unterhalb der Nachweisgrenze des verwendeten Verfahrens. Der Urangehalt der üblichen Deponate bewegt sich im Bereich von 0,9 bis 2,7 mg/kg TS.

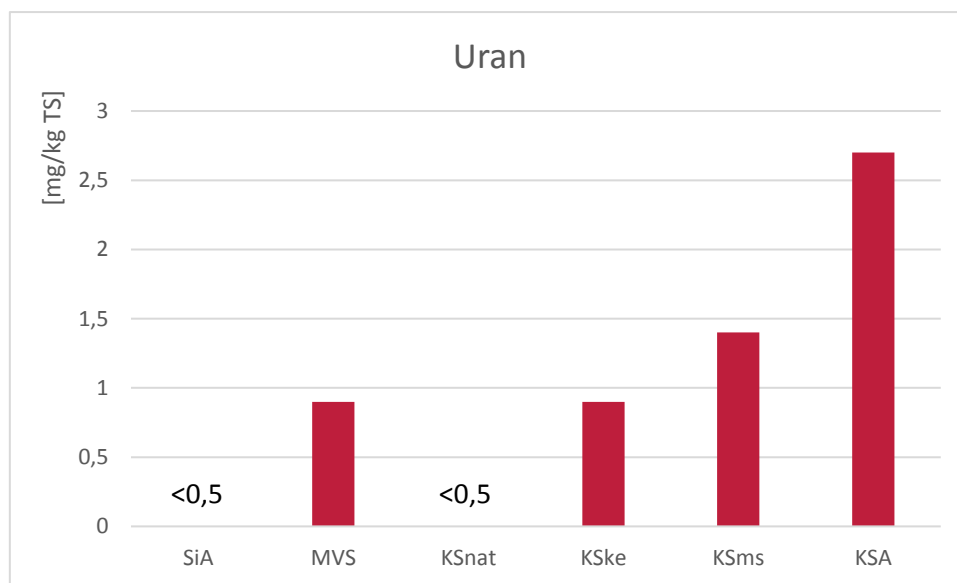


Abbildung 4-30: Urangehalt der Deponate

Trotz der teils hohen Gehalte in mineralischen Phosphatdüngern, vergleiche Kapitel 2.1.3, existieren in Bezug auf Uran derzeit weder Kennzeichnungspflicht noch ein Grenzwert in der Düngemittelverordnung. Um die Konzentrationen bei den untersuchten Deponaten einzuordnen ist daher ein Vergleich mit anderen Materialien notwendig. Schnug (2012) gibt für verschiedene mineralische Phosphatdünger eine Spanne von 0,73 bis 206 mg U/kg an, wobei kein Bezug auf die Trockenmasse abgeleitet werden kann. Als Mittelwert aus 78 Proben werden 61,3 mg/kg angegeben. Andere an gleicher Stelle zitierte Quellen geben gewichtete Mittelwerte von 25,7 bis 63,3 mg/kg an. Verglichen mit diesen Phosphatdüngern weisen die Deponatproben sehr geringe absolute Konzentrationen auf. Da der Uранеintrag in den Boden jedoch nicht von der Absolutkonzentration im Düngemittel abhängig ist, empfiehlt Schnug (2012) einen Grenzwert mit Bezug auf den Phosphorgehalt einzuführen. Hierbei werden eine Kennzeichnungspflicht von 20 mg U/kg P_2O_5 sowie ein Grenzwert von 50 mg U/kg P_2O_5 vorgeschlagen. In Abbildung 4-31 sind die Urankonzentrationen der Deponate diesen Empfehlungen gegenübergestellt.

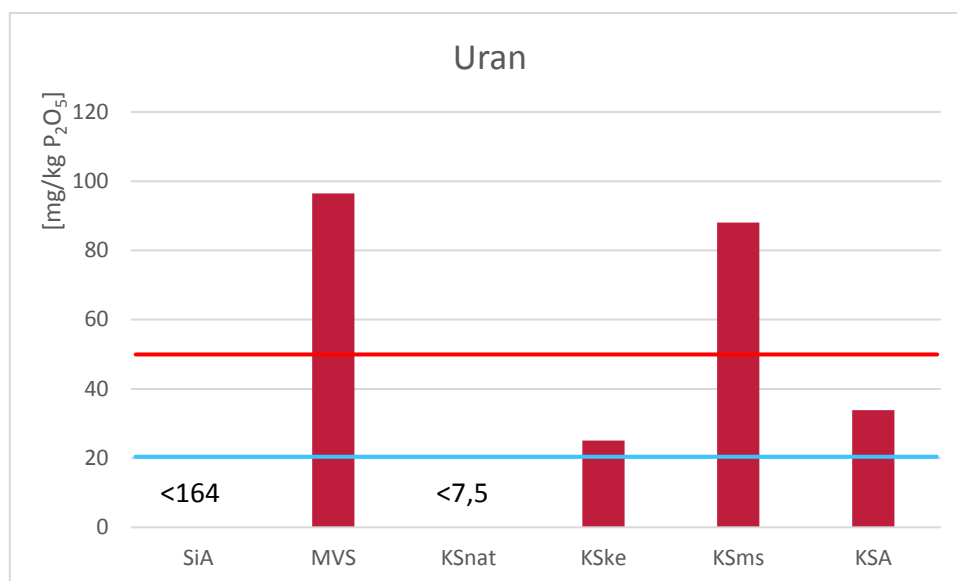


Abbildung 4-31: Urankonzentrationen der Deponate bezogen auf Di-Phosphorpentoxid (P₂O₅)

Es fällt auf, dass die Konzentrationen für MVS und KSms klar über dem empfohlenen Grenzwert (rote Linie) liegen. KSke und KSA wären zumindest Kennzeichnungspflichtig (blaue Linie). Infolge der geringen Phosphorkonzentration im Siedlungsabfall resultiert aus der Nachweisgrenze des Urans von 0,5 mg U/kg TS eine mögliche Belastung von bis zu 164 mg U/kg P₂O₅. Eine sichere Einstufung des Materials bezüglich der Uranbelastung ist daher zurzeit nicht gegeben. Einzig der natürlich entwässerte Klärschlamm liegt mit maximal 7,5 mg U/kg P₂O₅ deutlich unterhalb der empfohlenen Kennzeichnungspflicht.

4.8 Organische Schadstoffe

Neben Schwermetallen finden sich auch organische Schadstoffe in Abfällen und beeinflussen so die Eignung der Deponate als Produkt oder Rohstoffquelle. Insbesondere Dioxine und Furane sowie die sogenannten dioxinähnlichen Polychlorierten Biphenyle (PCB) sind teils schon in geringen Dosen toxisch. Darüber hinaus gelten einige dieser Substanzen als krebserregend. Um Dioxinbelastungen vergleichen zu können hat die Weltgesundheitsorganisation (WHO) das Toxizitätsäquivalent eingeführt. Hierbei werden allen mindestens 2,3,7,8-chlorierten Dioxinen und Furanen sowie den dioxinähnlichen PCB Toxizitätsäquivalente zugeordnet. Mit diesem Wert wird die Schädlichkeit der Substanzen im Verhältnis zu 2,3,7,8 Tetrachlor-Dibenzo-p-Dioxin (Sevesogift) angegeben, ähnlich wie bei CO₂-Äquivalenten im Bereich Klimaschutz (UBA, 2016). In Abbildung 4-32 ist die Belastung der Deponate nach WHO-TEQ dargestellt. Die DümV sieht für diesen Parameter zwei Grenzwerte vor. Bei „Anwendung auf Grünland zur Futtergewinnung und auf Ackerfutterflächen mit nichtwendender Bodenbearbeitung nach der Aufbringung“ sind maximal 5 ng TEQ/kg TS zulässig, ansonsten 30 ng TEQ/kg TS. Entsprechend müssen Düngemittel ab 5 ng TEQ/kg TS gekennzeichnet werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde nur der obere der beiden Grenzwerte in der Abbildung dargestellt. Alle Deponate haben den 5 ng TEQ/kg TS-Grenzwert überschritten. Auffällig sind vor allem die hohen Werte bei Müllverbrennungsschlacke und natürlich entwässertem Klärschlamm. Vergleicht man den Wert der MVS mit dem der ebenfalls thermisch behandelten Klärschlammasche, wäre ein deutlich niedrigerer Wert zu erwarten gewesen. Ebenso wie die Klärschlammverbrennung erfolgt die thermische Behandlung fester Siedlungsabfälle in Temperaturbereichen, bei welchen die meisten Organischen Schadstoffe desintegriert werden. In der Kesselasche ist daher eher mit einer Verringerung der Dioxinfracht gegenüber dem Frischabfall zu rechnen. Im Falle der Deponie Offenbach erfolgte jedoch eine Mischdeponierung mit der sogenannten Flug- oder Filterasche aus der Abgasreinigung der Müllverbrennungsanlage. Infolge der langsamen Abkühlung und des hohen Chlorgehaltes kann es im Abgaspfad zur

Neubildung von Dioxinen, Furanen und PCB kommen, welche sich anschließend in der Filterasche anreichern. Meinfelder et al. (2008) nennen einen Schwankungsbereich von 0,2 bis 21 ng I-TE/kg TS in Müllverbrennungsschlacken. Bei I-TE handelt es sich um einen Parameter, der analog zu WHO-TEQ die dioxinbedingte Toxizität eines Stoffes angibt. Der Parameter war vor der Definition von TEQ gebräuchlich und ist nicht direkt vergleichbar. Die gemessene Belastung in MVS liegt 437 ng I-TE/kg TS deutlich über den genannten Vergleichswerten und ergibt sich wie vorstehend erläutert aus Ko-Deponierung von MVA-Flugaschen.

Der Wert des natürlich entwässerten Klärschlammes ist verglichen mit heutigem Klärschlamm hoch. Wiesler et al. (2014) geben bei 30 Proben einen Schwankungsbereich von etwa 8 bis 86 ng TEQ/kg TS, wobei zwei Drittel der Proben unterhalb des Grenzwertes von 30 ng/kg TS lagen. Der im Vergleich zu Wiesler et al. (2014) sehr hohe Wert des KSnat, erklärt sich vor allem durch die Reduzierung von Dioxinemissionen seit den 1980er Jahren. Hinzu kommt die langjährige Exposition gegenüber luftbürtigen Immissionen.

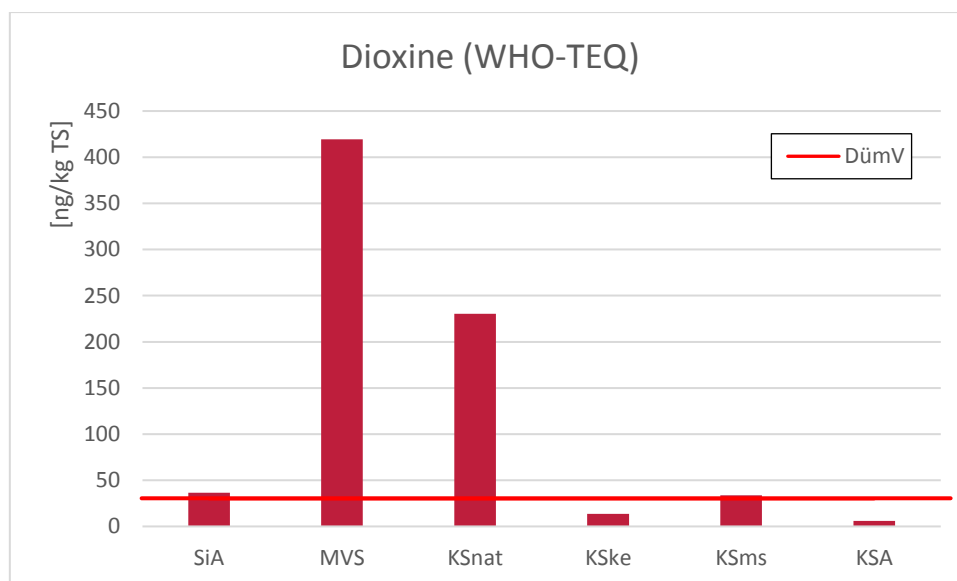


Abbildung 4-32: Dioxinbelastung der untersuchten Deponate

Für 1998 wird die PCDD/F-Belastung von Klärschlämmen mit 14 ng ITE/kg TS im gewichteten Mittel für Nordrhein-Westfalen angegeben, bei einem Schwankungsbereich von 8,5 bis 73 ng ITE/kg TS (Friedrich et al. 2001). Für KSnat ist ein Wert von 323 ng ITE/kg TS anzusetzen. Dieser weicht deutlich von den Literaturangaben für 1998 ab. Für Ballschmitter-PCB wird ein Mittelwert von 0,01 mg/kg TS bei einem Maximum von 0,13 mg/kg TS angegeben (Friedrich et al. 2001). Der natürlich entwässerte Klärschlamm liegt hier mit einer Konzentration von 0,466 mg/kg TS ebenfalls deutlich über den Vergleichswerten.

4.9 Zusammenhang von pH-Wert und Phosphorextraktion mittels Schwefelsäure

4.9.1 Siedlungsabfall

In Abbildung 4-33 ist die gelöste Menge Phosphor aus Siedlungsabfall bei verschiedenen Siebschnitten in Abhängigkeit vom pH-Wert dargestellt. Die Menge des gelösten Phosphors ist hierbei auf das jeweilige Ergebnis nach Königswasseraufschluss normiert, da dieser gemäß den Ergebnissen aus Kapitel 4.3.1 als Maximum des technisch verfügbaren Phosphors angenommen wird. Die schwefelsaure Lösung des Phosphats setzt bei allen drei Siebfraktionen im Bereich zwischen pH 3,5 und pH 3,0 ein, das Maximum wird etwa bei pH 1,5 erreicht. Im Maximum werden jeweils 90 bis 95% des verfügbaren Phosphors gelöst. Der Verlauf der drei Graphen ist bis auf einzelne Ausreißer sehr ähnlich. Der wesentliche Unterschied liegt in der absoluten gelösten Menge (siehe auch Abbildung 4-15c sowie Tabelle 4-4).

Tabelle 4-4: technisch mobilisierbares Maximum der verschiedenen Siebfractionen bei Schurf K3

Siebfraction	Technisches Maximum
1 – 2 mm	1,34 g P/kg TS
2 – 4 mm	1,11 g P/kg TS
4 – 8mm	0,80 g P/kg TS

In Bezug auf das Lösungsverhalten des Phosphates ergibt sich angesichts des weitestgehend gleichförmigen Verlaufs der Graphen in Abbildung 4-33 kein Vorteil aus der Abtrennung einzelner Kornfraktionen unterhalb 8 mm Korngröße.

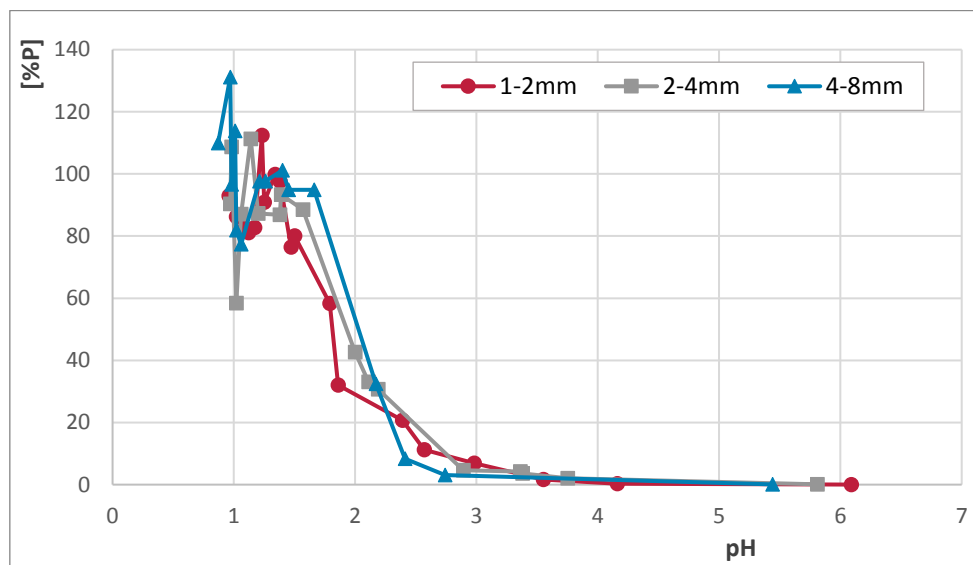
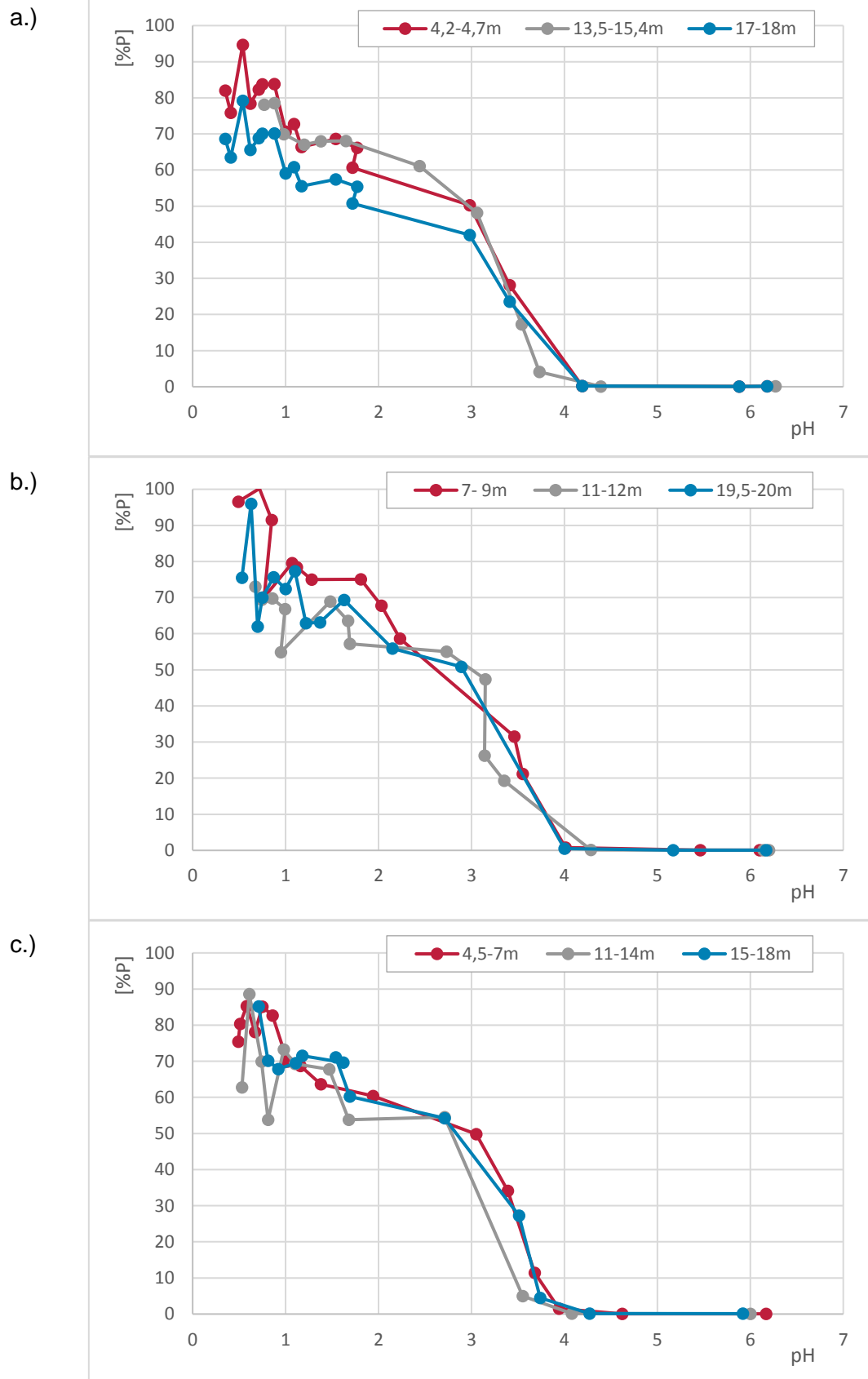


Abbildung 4-33: Phosphorlösung aus Siedlungsabfall nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von pH-Wert und Korngröße (Schurf K3)

4.9.2 Müllverbrennungsschlacke

Bei der Müllverbrennungsschlacke beginnt die Lösung von Phosphor im schwefelsauren Aufschluss bei pH 4,0. Der Graph erreicht bei pH 1,7 einen Sattelpunkt, bei welchem etwa 60 bis 70% des enthaltenen Phosphors in Lösung gegangen sind. Etwa ab pH 1,0 steigt der Graph nochmals an. Im Maximum werden etwa 70 bis 90% Phosphor gelöst. Wie in Abbildung 4-34 zu erkennen ist, sind die beschriebenen Verläufe je nach Bohrkern und Probenhorizont unterschiedlich stark ausgeprägt, findet sich jedoch bis auf einzelne Ausnahmen in jedem der Graphen wieder. Im Vergleich zum Siedlungsabfall setzt die Phosphorlösung damit bei deutlich höheren pH-Werten ein.

Bei Betrachtung der Phosphorlösung in Abhängigkeit von Säuremenge und Probenhorizont (Abbildung 4-35 bis Abbildung 4-38) fällt auf, dass bei den jeweils tieferliegenden Schichten im Bereich bis 2,0 g $P_{\text{gelöst}}/\text{kg TS}$ eine geringere Säuremenge benötigt wird, um die gleiche Menge Phosphor zu lösen. Dieser Effekt ist bei allen Bohrkernen zu beobachten. Dieser Effekt ist insofern bemerkenswert, als dass bei den tieferliegenden und somit älteren Schichten eher eine stärkere Bindung des Phosphates an die Feststoffmatrix zu erwarten wäre. Dementsprechend wäre ein gegenteiliger Effekt zu erwarten gewesen. Neben der eigentlichen Phosphatbindung kommen auch andere Ursachen für diesen Effekt in Betracht, wie beispielsweise eine geringere Pufferkapazität des Materials. In diesem Falle wäre jedoch ein weitgehend paralleler Verlauf der Graphen zu erwarten, der bei den vorliegenden Daten jedoch nicht eindeutig zu identifizieren ist. Eine weitere Erklärung läge in Unterschieden bei der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials.



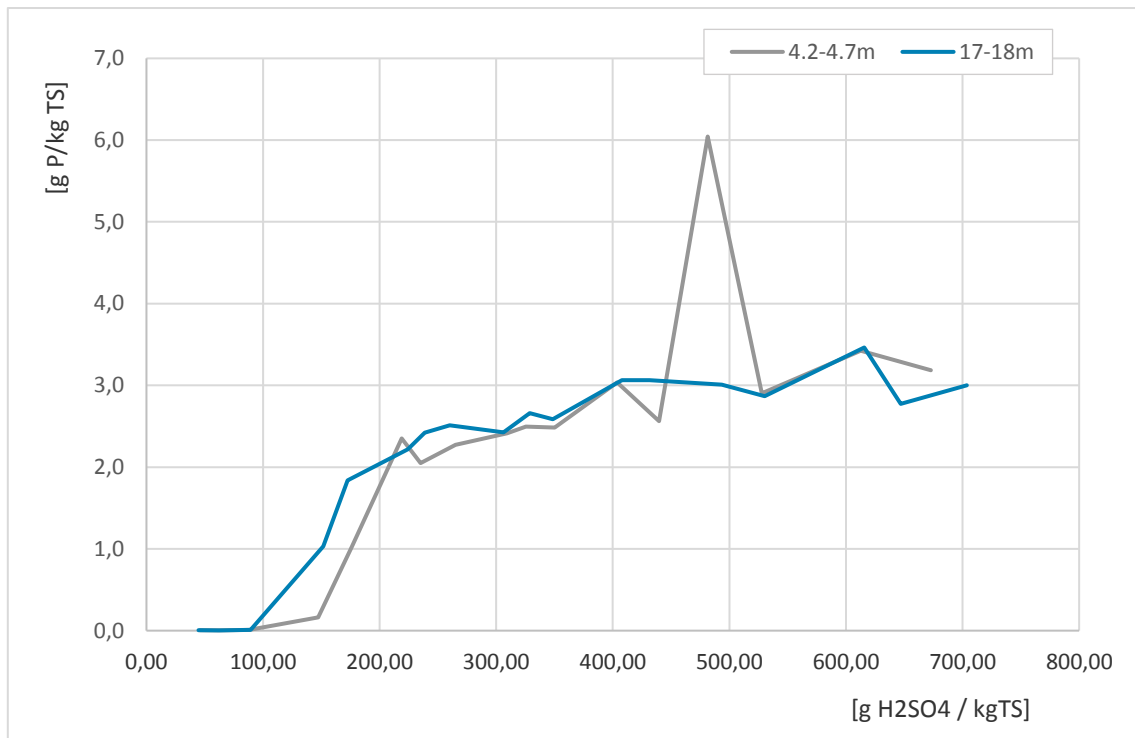


Abbildung 4-35: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B1)

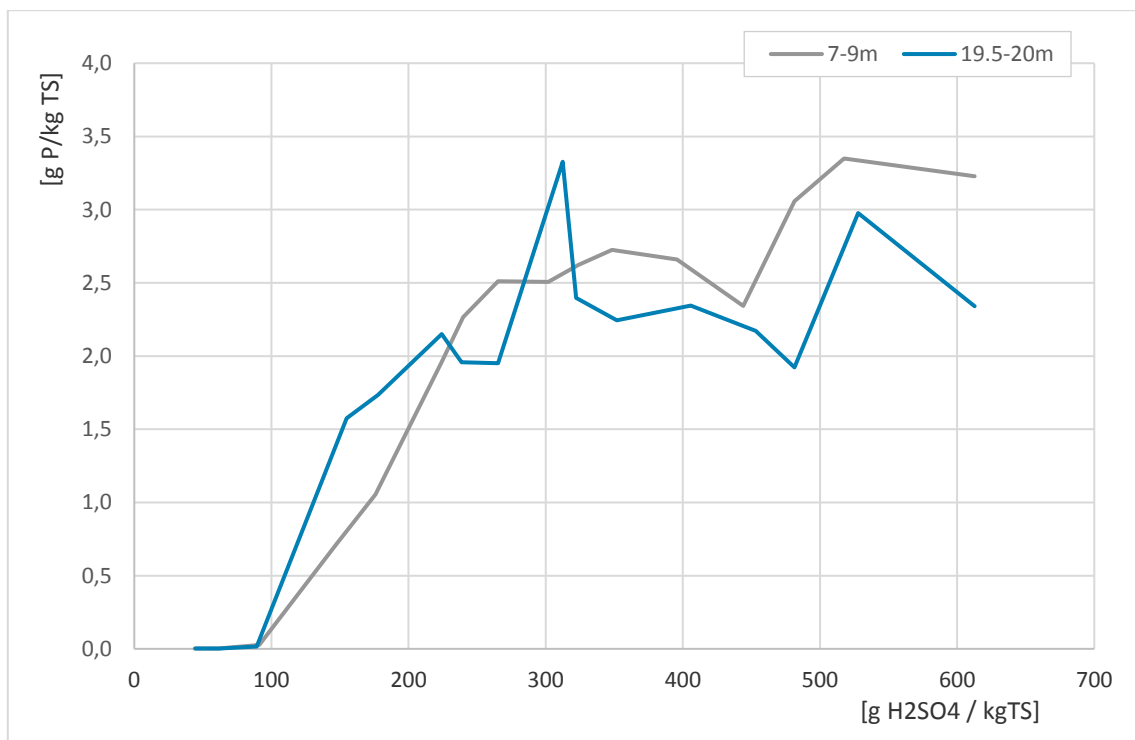


Abbildung 4-36: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B2)

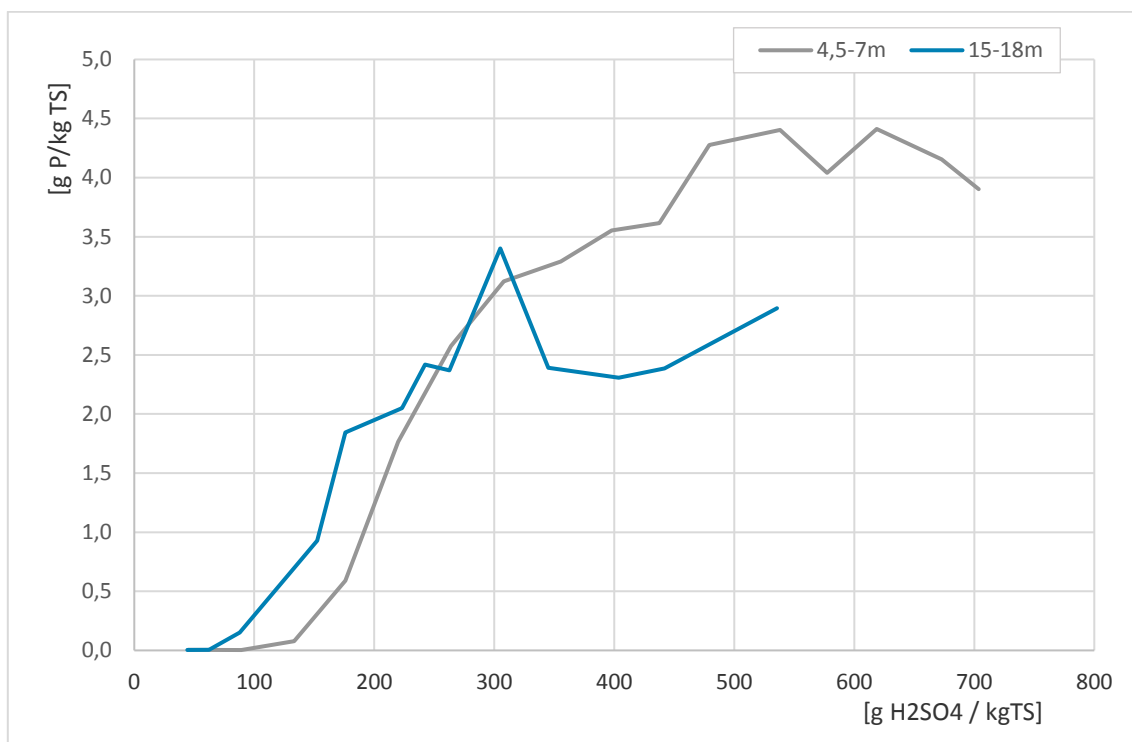


Abbildung 4-37: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B3)

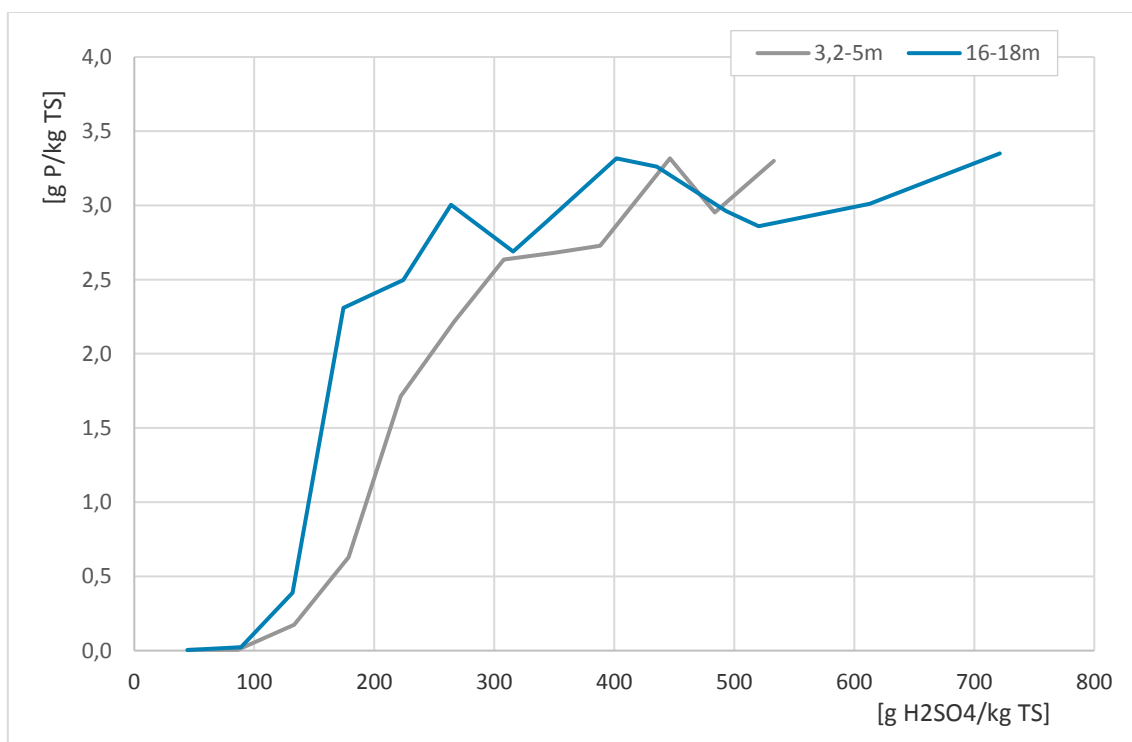


Abbildung 4-38: Phosphorlösung nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit von eingesetzter Säuremenge und Probenhorizont (Bohrkern B4)

4.9.3 Klärschlämme und Klärschlammasche

Wie in Abbildung 4-39 zu sehen, geht bei den Klärschlämmen und der Klärschlammasche oberhalb von pH 4,5 nur wenig Phosphor in Lösung. Der natürlich entwässerte Klärschlamm sowie der mineralisch stabilisierte Klärschlamm beginnen bei pH-Werten knapp über 4,0 Phosphationen an das Eluat abzugeben. Das jeweilige Maximum erreichen beide Materialien etwa bei pH 0,8, wobei die Kurve des natürlich entwässerten Klärschlammes bei pH 2 einen Sattelpunkt aufweist, bei welchem bereits 80% des technisch verfügbaren Phosphors in Lösung gegangen sind. An diesem Punkt werden zur Lösung von 27 g P aus einem Kilogramm Trockensubstanz rund 530 g H_2SO_4 benötigt. Um die Menge des gelösten Phosphors auf 28 g P zu steigern werden etwa 350 g H_2SO_4 benötigt. Für das erreichte Maximum von 32 g P/kg TS werden insgesamt 2.600 g H_2SO_4 benötigt. Für eine Steigerung um ein Fünftel muss somit die fünffache Menge Schwefelsäure aufgewendet werden. Der mineralisch stabilisierte Klärschlamm erreicht im Maximum eine Phosphorlösung von 93% der natürlich entwässerte Klärschlamm 98%. Bei der Klärschlammasche setzt die Phosphorlösung ab pH 3,5 ein, steigt jedoch deutlich steiler an als bei den zuvor betrachteten Deponaten und erreicht bereits bei pH 2,0 eine vollständige Lösung des technisch verfügbaren Phosphors. Im Gegensatz dazu setzt beim Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlamm die Phosphorlösung erst bei pH 2,5 ein und erreicht etwa bei pH 1,0 sein Maximum von 60% des technisch verfügbaren Phosphors.

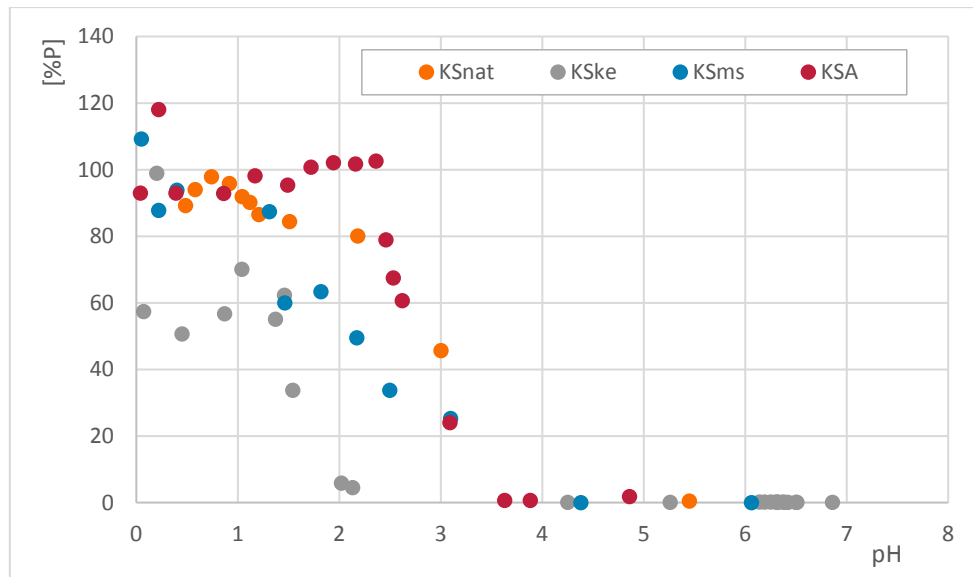


Abbildung 4-39: Phosphorlösung aus Klärschlämmen und Klärschlammasche nach schwefelsaurem Aufschluss in Abhängigkeit vom pH-Wert

In Abbildung 4-40 werden, analog zu den Müllverbrennungsschlacken in Abbildung 4-34, Klärschlammaschen unterschiedlichen Alters hinsichtlich des Verhältnisses von Phosphorlösung zum Schwefelsäureaufwand verglichen. Da eine höhenorientierte Beprobung der Deponie aufgrund des kurzen Ablagerungszeitraumes nicht zielführend erscheint, wird die mittels Tieflöffelbagger entnommene Großprobe (KSA-GP) einer Klärschlammasche gegenübergestellt, welche als Deponieersatzbaustoff in einer Halde auf der Deponie Raffelberg vor Probennahme etwa 2 Wochen zwischengelagert wurde (KSA-FP). Da die Materialien deutlich unterschiedliche Phosphorgehalte aufweisen. Im Gegensatz zur Müllverbrennungsschlacke zeigt die Asche keinen mit dem Alter der Asche abnehmenden Säureverbrauch. Im Gegenteil scheint die frische Asche für die höheren Phosphorlöseraten etwas weniger Schwefelsäure zu benötigen.

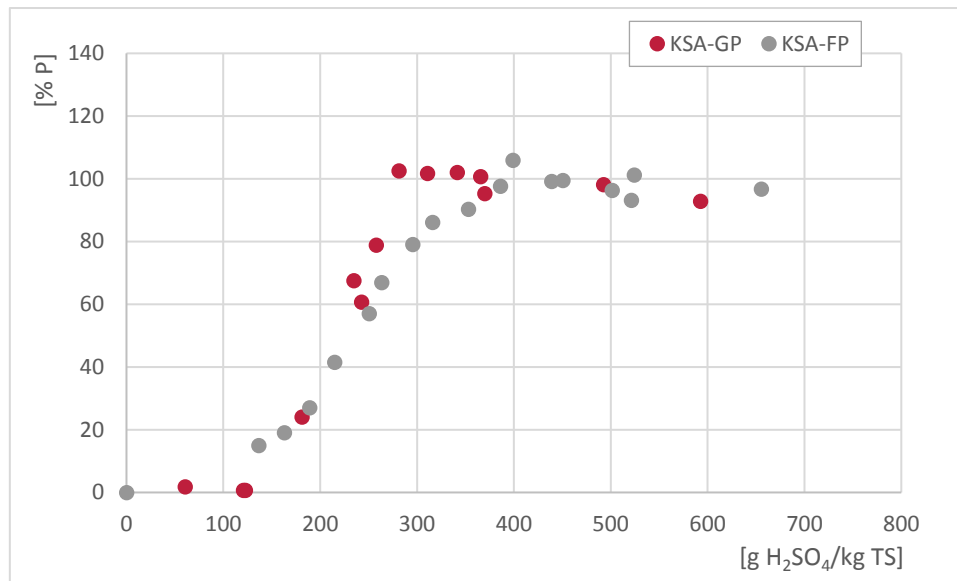


Abbildung 4-40: Vergleich der schwefelsauren Phosphorlösung bei Klärschlammmaschen unterschiedlichen Alters

5 Untersuchungen zum Alterungsverhalten

5.1 Kristallstrukturanalyse

Im Rahmen der Studie wurden am Institut für Aufbereitung, Deponietechnik und Geomechanik (IFAD) XRD-Analysen der Deponate sowie einiger Vergleichsmaterialien durchgeführt. In Abbildung 5-1 ist exemplarisch der Scan für Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlamm dargestellt. Die weiteren Scans finden sich im Anhang. Kristalline Strukturen erzeugen in einem XRD-Scan charakteristische Peaks. In den Abbildungen sind diese Peaks durch vertikale Linien markiert. Jedem Kristall ist hierbei eine Farbe zugeordnet, die Peaks des Calcit (CaCO_3) sind rot, die des Siliziumdioxids (SiO_2) schwarz markiert. Die Scans der verschiedenen Proben weisen deutliche Unterschiede auf. Wie Tabelle 5-1 zeigt, variieren Art und Anzahl der nachweisbaren Kristalle insgesamt und der Phosphatverbindungen im Besonderen.

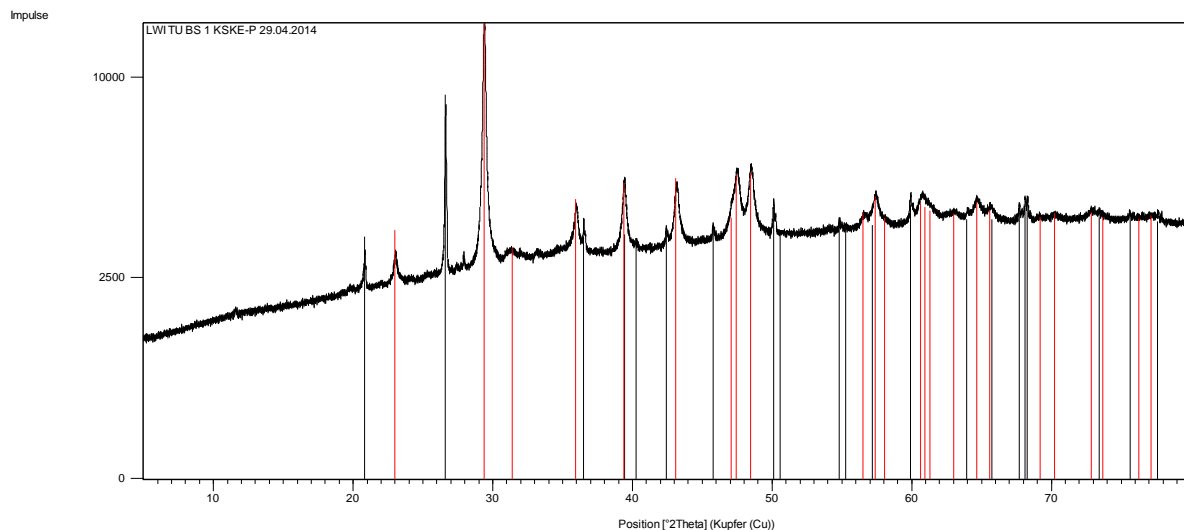


Abbildung 5-1: XRD-Scan Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm

Tabelle 5-1: Ergebnisse XRD-Analysen der Ausgangsmaterialien

Material	Phosphatverbindungen	Kristalle insgesamt
SiA	Brushit	10
MVS	-	5
KSnat	Vivianit	4
KSke	-	2
KSms	Brushit	8
KSA	Brushit Withlokit	8

Bei vergleichender Betrachtung verschiedener Klärschlammascheproben, direkt aus der Verbrennungsanlage (KSA-WFA), nach kurzzeitiger Zwischenlagerung auf der Deponie (KSA-FP) und aus verschiedenen Proben von der Deponie (KSA-P-o; KSA-P-u; KSA-GP) zeigt sich, dass die Ergebnisse in der Mehrzahl übereinstimmen. KSA-P-o steht dabei für eine Probe, die mittels Riversidebohrer nahe der Oberfläche genommen wurde. KSA-P-u wurde, ebenso mittels Riversidebohrer, aus 1 m Tiefe entnommen. Im Gegensatz zu den anderen Klärschlammaschen, konnte bei der frischen Klärschlammasche (KSA-WFA), mit der XRD-Methode kein

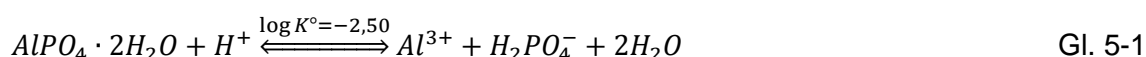
Brushit nachgewiesen werden. Diese war zuvor noch keinen Witterungseinflüssen ausgesetzt gewesen.

Aufgrund der Inhomogenität der Materialien und Änderungen in der Abfall- und Abwasserbehandlung wäre eine vergleichende Untersuchung der anderen Deponate mangels adäquater Vergleichsproben nicht zielführend.

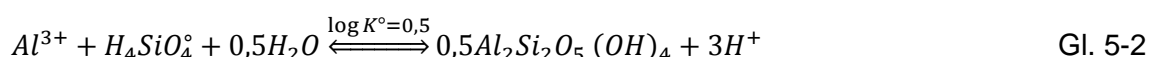
5.2 Versuche zur altersabhängigen Phosphatfraktionierung

Phosphat unterliegt natürlichen Alterungsprozessen. Durch Umlagerung oder Umkristallisation verändern sich die chemischen und physikalischen Eigenschaften. So kann mit fortschreiten der Zeit beispielsweise die Löslichkeit des Phosphates herabgesetzt werden, etwa durch Wechsel der Bindungspartner. Die Anbindung des Phosphates an verschiedene Kationen oder die adhäsive Bindung an mineralische Strukturen sowie die Stärke dieser Bindungen kommen in der Phosphatfraktionierung zum Ausdruck. Unter diesem Sammelbegriff werden Verfahren geführt, welche es erlauben durch sequentielle Anwendung verschiedener Extraktionsverfahren das in der Probe enthaltene Phosphat bestimmten Gruppen zuzuordnen. Eine Vielzahl verschiedener Fraktionierungsverfahren für Phosphat sind in der Literatur beschrieben und prinzipiell können auch Cal- und DL-Auszug dazugezählt werden. Im vorliegenden Fall wurde das Fraktionierungsverfahren nach Hieltjes und Ljiklema (Hieltjes et al. 1980) auf das Deponat der Klärschlammasche sowie auf verschiedene Referenzproben angewandt, um alterungsbedingte Effekte auf die Phosphatfraktionierung zu untersuchen.

Bei dem Verfahren nach Hieltjes und Ljiklema sollen aus der Probe zunächst durch zweimalige Extraktion mit 1-molarer Ammoniumchloridlösung die Phosphate mit leichter Bindung entfernt werden. Im zweiten Schritt sollen durch basische Behandlung mit 0,1-molarer Natronlauge, eisen- und aluminiumgebundene Phosphate extrahiert werden. Die dritte Fraktion wird durch einen Aufschluss mit 0,5 molarer Salzsäure gewonnen und soll vor allem calciumgebundene Phosphate enthalten. Die Unterscheidung der Fraktionen anhand der bevorzugt enthaltenen Kationen ist hierbei allerdings lediglich als Orientierung zu verstehen, da die Löslichkeit beispielsweise von Aluminiumphosphaten vom chemischen Gleichgewicht mit anderen Aluminiummineralen und deren Gleichgewicht mit weiteren Mineralen im Material abhängt. So befinden sich in einer Reinslösung das Variscit ($\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) und die ungebundenen Wasserstoffionen (2H^+) in einem chemischen Gleichgewicht mit den gelösten Aluminiumionen (Al^{3+}), den Dihydrogenphosphationen (H_2PO_4^-) und dem Wasser:



K° stellt dabei eine Gleichgewichtskonstante dar, welche das Verhältnis zwischen den Aktivitäten auf rechter und linker Seite ausdrückt. In einem entsprechenden Gemisch stehen die Aluminiumionen jedoch gleichzeitig gemeinsam mit der Kieselsäure (H_2SiO_4) in einem Gleichgewicht mit dem Kaolinit ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$):



Die Kieselsäure wiederum steht in einer Gleichgewichtsbeziehung mit dem Siliciumdioxid (SiO_2):



Somit beeinflussen das Siliciumoxid und das Kaolinit die Löslichkeit des Aluminiumphosphates. Da in die vorstehenden Gleichgewichtsbeziehungen die Wasserstoffionenaktivität eingeht, ergibt sich eine Abhängigkeit vom pH-Wert. Für das Gleichgewichtssystem der Gleichungen Gl 5-1 – Gl 5-3 ergibt sich die Dihydrogenphosphationenkonzentration in der Lösung zu:

$$\log H_2PO_4^- = -9,23 + pH$$

Gl. 5-4

Derartige Gleichungen lassen sich für verschiedene Gleichgewichtssysteme aufstellen. Für Phosphatverbindungen im Boden finden sich einige, wie auch das obige Beispiel, bei Lindsay (1979 S. 162ff). Auf Basis solcher einfachen Gleichgewichtssysteme liegt es nahe, davon auszugehen, dass die Löslichkeit bestimmter Phosphatverbindungen bei gleicher Behandlung auch stets gleich verläuft. Die Gleichungen gehen jedoch stets von idealen Gemischen aus. In einer Boden- oder Deponatprobe liegen jedoch eine Vielzahl mineralischer Verbindungen vor, deren Gleichgewichtszustände sich gegenseitig beeinflussen. So ist es durchaus möglich, dass sich bei einer Fraktionierung nach Hieltjes und Ljiklema nicht die Phosphate in den jeweiligen Fraktionen anreichern, die dort idealerweise erwartet werden. Dementsprechend zielten die den folgenden Ergebnisse zugrundeliegenden Untersuchungen weniger darauf, die Art der Phosphatverbindungen zu identifizieren, sondern mehr, um lagerungszeitbedingte Veränderungen im Ansprechverhalten auf die einzelnen Fraktionierungsschritte aufzuzeigen.

Abweichend zur Methode Hieltjes und Ljiklema wurden die photometrischen Phosphatmessungen mit standardisierten Küvettentests (vergleiche Kapitel 3.2.2) durchgeführt. Über die Phosphatfraktionierung hinaus wurde der Verbleib von Calcium, Aluminium und Eisen untersucht. Ergänzend wurden vergleichende Messungen zur CAL- und DL-Löslichkeit durchgeführt.

5.2.1 Ergebnisse

Untersucht wurden, wie bereits bei der XRD-Analyse, frische Klärschlammasche aus der WFA-Elverlingsen (KSA-WFA), die kurzzeitig in einer Halde auf der Deponie zwischen gelagerte KSA-FP sowie verschiedene Deponatproben. In Abbildung 5-2 sind die Phosphatgehalte der Proben sowie deren Fraktionierung dargestellt. Die Reihenfolge richtet sich dabei nach der Lagerungsdauer auf der Deponie. Es ist zu erkennen, dass der absolute Phosphatgehalt der Proben deutlich voneinander abweicht. Ein alterungsabhängiger Effekt lässt sich dabei mit dieser Darstellungsform nicht erkennen. Die augenscheinliche Abnahme der Phosphatkonzentration mit dem Alter (von links nach rechts) ist vor allem Schwankungen in der Klärschlammzusammensetzung zuzurechnen.

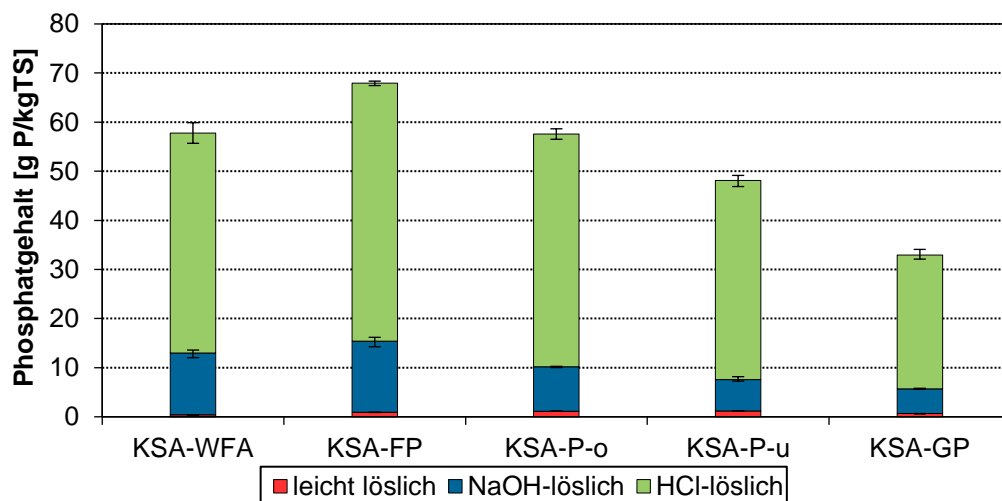


Abbildung 5-2: Fraktionierung des Phosphates (in $PO_4\text{-P}$) in verschiedenen Proben der Klärschlammasche (Völkl, 2015)

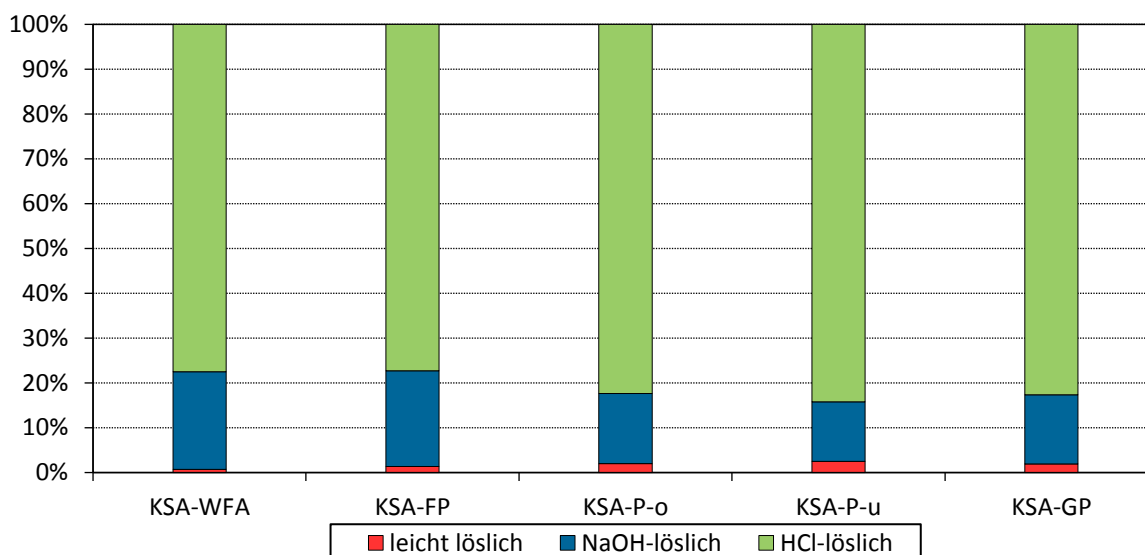


Abbildung 5-3: Anteile der Phosphatfraktionen an der Gesamtfracht nach Hietjes und Ljiklema (Völkl, 2015)

In der Methodik nach Hietjes und Ljiklema soll das eisen- und aluminiumgebundene Phosphat in der mittels NaOH extrahierten Fraktion angereichert werden, während die calciumgebundenen Anteile durch HCl extrahiert werden. Bei einem Blick auf die Fraktionierung dieser Elemente bei KSA-FP fällt jedoch auf, dass gerademal rund 25% des Aluminiums im NaOH-Extrakt zu finden sind. Eisen war in dieser Fraktion nicht nachweisbar. Bei der HCl-Fraktion finden sich etwa 31% des Aluminiums wieder sowie 72% des Calciums und 9% des Eisens.

Tabelle 5-2: Al, Ca, Fe und P-Konzentrationen in den verschiedenen Fraktionen bei KSA-FP

Element	Fracht [g/kg TR Probe]			
	leicht löslich	NaOH-löslich	HCl-löslich	Rückstand
Aluminium	<0,03	14,71	18,86	26
Eisen	<0,02	<0,01	13,96	150
Calcium	16,6	<0,38	79,21	12
Phosphor	1,09	15,84	56,58	10

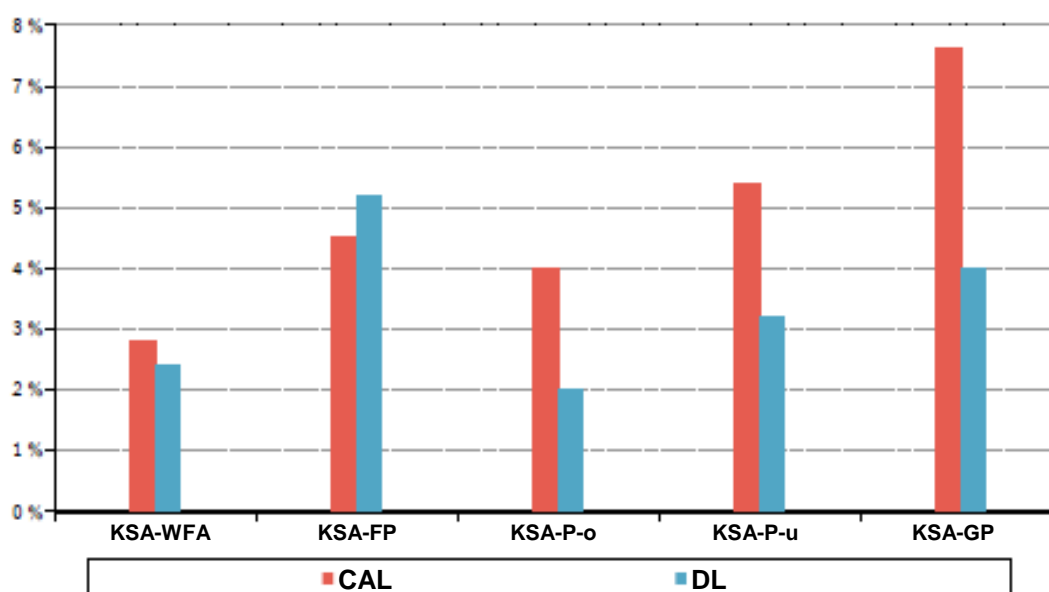


Abbildung 5-4: Löslichkeit des Phosphats durch CAL- und DL-Auszug in Bezug auf die Gesamtfracht bei verschiedenen Klärschlammaschepoben (Völkl, 2015)

Auch beim Blick auf die CAL- und DL-Auszüge in Abbildung 5-4 fällt auf, dass sich die Deponate deutlich anders verhalten als die jungen Proben. So ist die Löslichkeit des Phosphates im CAL-Auszug bei den Deponatproben deutlich höher als im DL-Auszug. Insgesamt ist die Löslichkeit als gering einzustufen.

5.2.2 Fazit

Hinsichtlich der Fraktionierung nach Hietjes und Lijklema lassen sich minimale Veränderungen in Folge der langen Lagerung erkennen. Die Fraktionen des Phosphates sind dabei jedoch nicht den Kationen zuzuordnen, wie es das verwendete Verfahren anstrebt. Beim Vergleich von CAL- und DL-Auszug fallen die Veränderungen in Folge der Langzeitlagerung deutlicher aus. Insgesamt weisen die Ergebnisse auf Alterungseffekte in der Fraktionierung hin. Als Anlage des Ruhrverbandes wird die WFA Elverlingsen mit Klärschlämmen aus verschiedenen Kläranlagen beliefert, was zu erheblichen Schwankungen in der Aschezusammensetzung führt. Diese schränken die Aussagekraft der Ergebnisse ein. Es sind weitere Untersuchungen an anderen Standorten notwendig, um diese Phänomene näher zu ergründen.

5.3 Säulenversuche zur Simulation des Langzeitverhaltens von Klärschlammaschen

Ein weiterer möglicher Alterungseffekt neben chemischen Umlagerungsprozessen kann der Austrag von P durch Witterungseinflüsse sein. Die vorliegenden Ergebnisse zum Phosphorgehalt der Deponate aus Siedlungsabfällen, Müllverbrennungsschlacken sowie den untersuchten Klärschlämmen liegen im Bereich vergleichbarer Frischabfälle. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass aus diesen Materialien lediglich geringe Mengen Phosphors ausgewaschen werden.

Ähnliches wird für Klärschlammaschen erwartet. Da jedoch lediglich begrenzte Erfahrungen mit der Langzeitlagerung von Klärschlammaschen vorliegen, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein zweistufiges Untersuchungsprogramm zur Simulation des Langzeitverhaltens von Klärschlammaschedeponaten durchgeführt.

5.3.1 Versuchsreihe I

In der ersten Versuchsreihe kamen 5 Säulen mit jeweils 26 g getrockneter, handverdichteter Klärschlammasche zum Einsatz, bei einer resultierenden Schichtdicke von etwa 2 cm. Diese wurden unterschiedlichen Randbedingungen ausgesetzt. Die Versuchsreihe diente bei einem kurzen Versuchszeitraum von 2 Monaten dazu, die wesentlichen Rahmenbedingungen für die nachfolgenden Versuche von 6 Monaten Dauer festzulegen. Während der ersten Versuchsreihe wurden alle Reaktoren mit einer 1-fachen Beregnungsrate betrieben. Dies bedeutet das täglich eine Menge von 30 ml, entsprechend einer Niederschlagshöhe von 5,3 mm, appliziert wurde, entsprechend einem durchschnittlichen Regentag am Standort Mülheim an der Ruhr.

pH 2,0

Um die prinzipielle Funktionalität des Versuches zu überprüfen, wurde einer der Reaktoren mit einem künstlichen Niederschlag mit einem pH-Wert von 2,0 beaufschlagt. Dies hatte zum Ziel, einen messbaren Phosphataustrag innerhalb des Versuchszeitraums sicherzustellen. Andernfalls wäre der Negativbeweis zur Phosphatauswaschung erbracht worden. Selbst bei unnatürlich sauren Milieubedingung wäre kein messbarer Phosphataustrag zu erwarten. Bei den Versuchen zur Phosphatlöslichkeit wurde nachgewiesen, dass die untersuchte Klärschlammasche bei pH-Werten unter 3,0 Phosphationen abgibt. Dementsprechend ist diese Reaktion auch bei Säulenversuchen mit extrem saurem Niederschlag zu erwarten. Da das Flüssigkeits/Feststoffverhältnis beim Säulenversuch jedoch deutlich zum Feststoff verschoben ist, wird die Säure im künstlichen Niederschlag deutlich stärker gepuffert als beim sauren Eluatversuch. Da diese Pufferung über den gesamten Versuchskörper stattfindet, ist es möglich, dass, an

der Oberfläche gelöste, Phosphationen auf dem Weg durch die Säule wieder aus dem Sickerwasser ausfallen. Somit verbliebe das Phosphat im Reaktor.

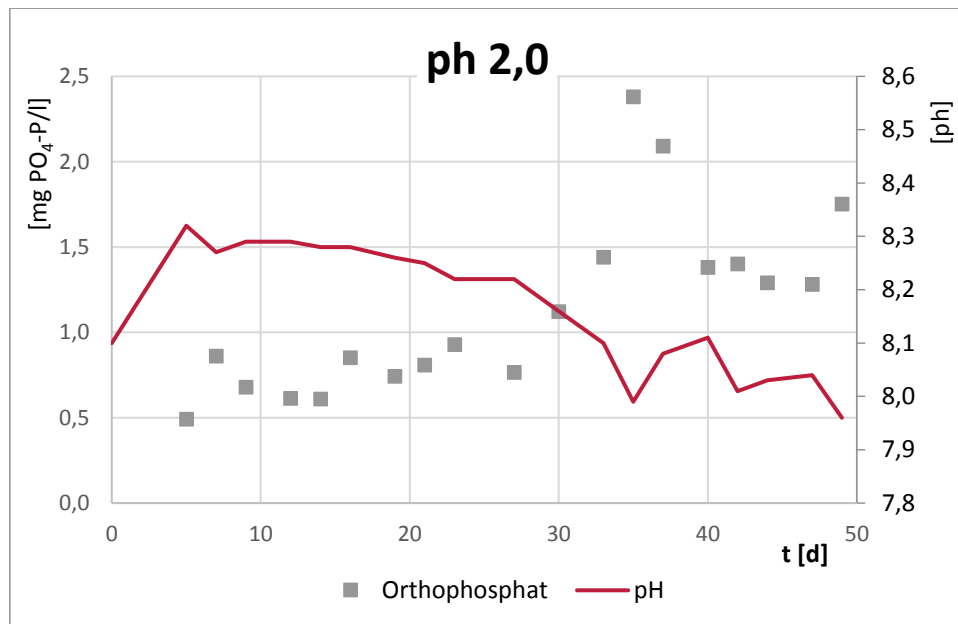


Abbildung 5-5: Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 2,0 (Versuchsreihe I)

In Abbildung 5-5 sind pH-Wert und ortho-Phosphatkonzentration des Sickerwassers über die Zeit bei extrem saurem Niederschlag dargestellt. Es fällt auf, dass ab dem fünften Tag messbare Phosphatkonzentrationen im Sickerwasser vorliegen. Der pH-Wert liegt die ersten drei Wochen bei 8,3. Danach ist die Pufferkapazität der Klärschlammasche soweit aufgebraucht, dass der pH-Wert langsam absinkt, jedoch während des gesamten Versuchszeitraums im leicht basischen Bereich bleibt. Gleichzeitig mit dem sinkenden pH-Wert steigt die Phosphatkonzentration im Sickerwasser. Die ist insofern bemerkenswert, als dass bei den vorangegangenen Fällversuchen das Phosphat bei den vorliegenden pH-Werten weitestgehend ausgefallen ist.

Saurer Regen / pH 4,5

Die zweite Säule in Versuchsreihe I diente der Simulation von saurem Regen. Dieser kommt vor allem in industriell geprägten Gebieten mit pH-Werten von 4,5 vor. Wie in Abbildung 5-6 zu erkennen ist, verblieb der pH-Wert weitestgehend bei 8,3. Die Phosphatkonzentration im Sickerwasser überstieg lediglich an 6 Tagen die untere Nachweisgrenze des verwendeten Verfahrens und verblieb den ganzen Zeitraum unterhalb von 1,5 mg/l.

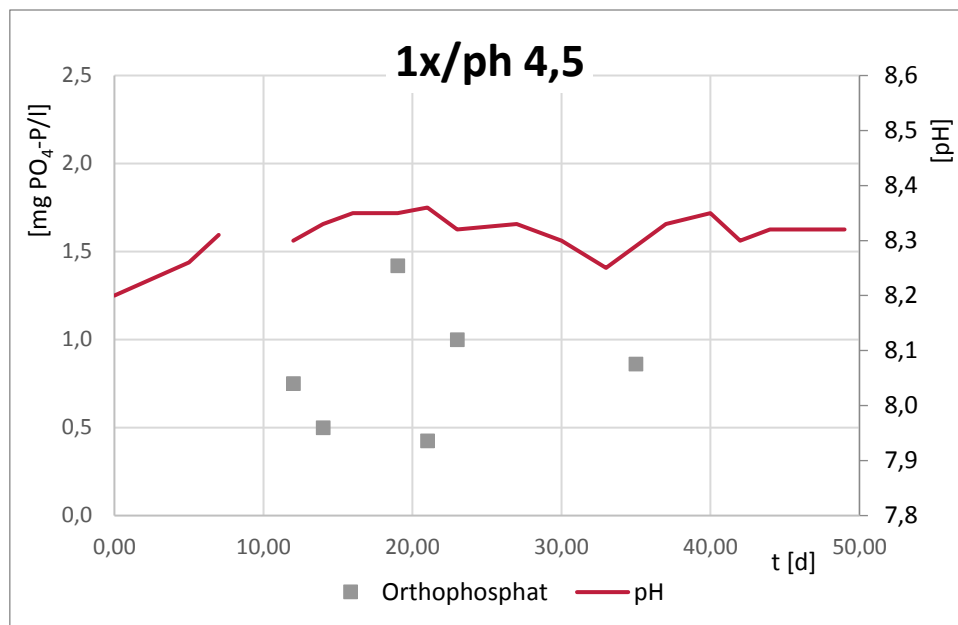


Abbildung 5-6: Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 4,5 (Versuchsreihe I)

Regen mit natürlichem Säuregehalt / pH 5,5

Bei der Versuchsreihe bei pH 5,5 im Niederschlag lag die Phosphatkonzentration im Sickerwasser über den gesamten Versuchszeitraum unterhalb der Nachweisgrenze von 0,5 mg P/l ebenso wie bei der Versuchsreihe zum sauren Regen verblieb der pH-Wert nahezu über den gesamten Zeitraum bei 8,3.

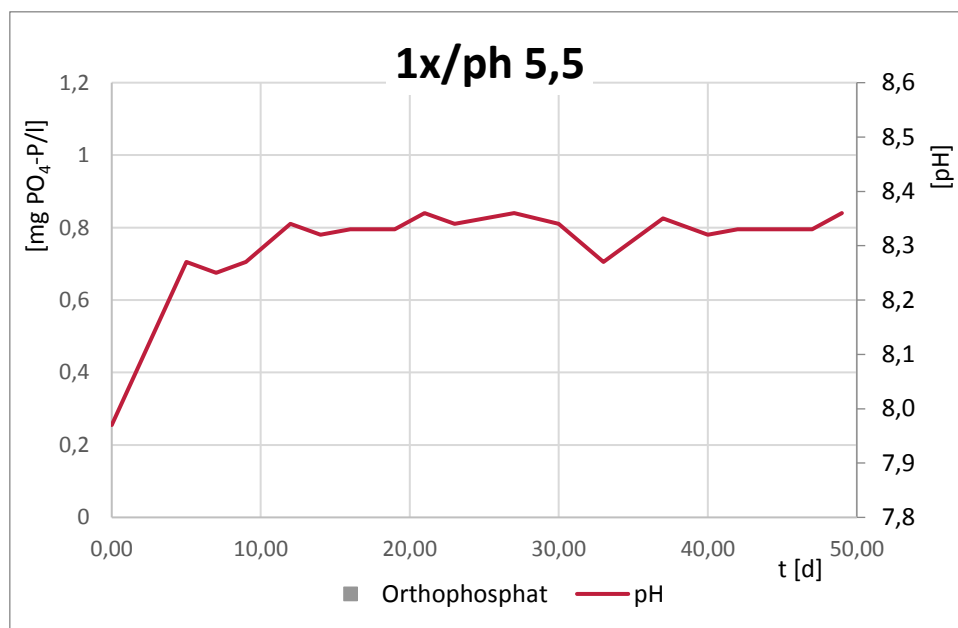


Abbildung 5-7: Ortho-Phosphatkonzentration und pH-Wert im Sickerwasser bei einem Niederschlag mit pH 5,5 (Versuchsreihe I)

Zwei weitere Versuche mit organischer Deckschicht aus Bioabfallkompost oberhalb der Klärschlammasche zeigten ähnliche Ergebnisse wie der Versuch mit pH 5,5 im Niederschlag. Interessanter Weise zeigen alle drei Versuche ohne Organikschicht zu Versuchsbeginn eine etwas niedrigeren pH-Wert von etwa 8,0, der dann im Laufe der ersten Woche auf pH 8,3 steigt. Offenbar ist die Pufferwirkung des Deponiekörpers in dieser Phase eingeschränkt. Eine

erhöhte Phosphatfreisetzung in diesem Zeitraum ist nicht nachweisbar. Im Laufe des Versuches wurden kleinere Mengen Klärschlammmasche in das Sickerwasser ausgetragen, so dass der Filter an der Basis des Versuchskörpers für die zweite Versuchsreihe optimiert werden musste. Auf diese Weise sollte eine Beeinträchtigung der Messergebnisse durch die Klärschlammmasche vermieden werden.

Im Versuchszeitraum wurden bei pH 2,0 etwa 0,85 mg $\text{PO}_4\text{-P}$ aus der Asche ausgewaschen, was etwa 0,5% der in den Versuchsreaktor eingebrachten Fracht entspricht. Somit würde, bei linearem Verlauf des Auswaschprozesses, nach etwa 6 Jahren das Phosphat der 2 cm mächtigen Klärschlammmascheschicht vollständig ausgetragen. Bei der Versuchsreihe mit saurem Regen würde dieser Prozess etwa 30 Jahre dauern. Dementsprechend lassen die Ergebnisse einen nennenswerten Austrag von Phosphat unter realistischen Randbedingungen als unwahrscheinlich erscheinen. Die Aussagekraft der Versuche ist jedoch durch die kurze Versuchsdauer von 2 Monaten stark eingeschränkt, weshalb eine weitere Versuchsreihe durchgeführt wurde.

5.3.2 Versuchsreihe II

Für die zweite Versuchsreihe wurden im Wesentlichen drei Änderungen vorgenommen. Zum einen ist die Schichtdicke auf 30 cm erhöht worden. Weiterhin wurden die Beregnungsrate und die Versuchsdauer erweitert, um simulierte Ablagerungszeiträume von bis zu 5 Jahren zu simulieren. Darüber hinaus ist durch den Einsatz des Hach-Lange LCK 349 der Messbereich für Phosphat im Sickerwasser nach unten erweitert worden. Somit konnten Konzentrationen $>0,05$ mg P/l erfasst werden.

Sickerwasseranalysen

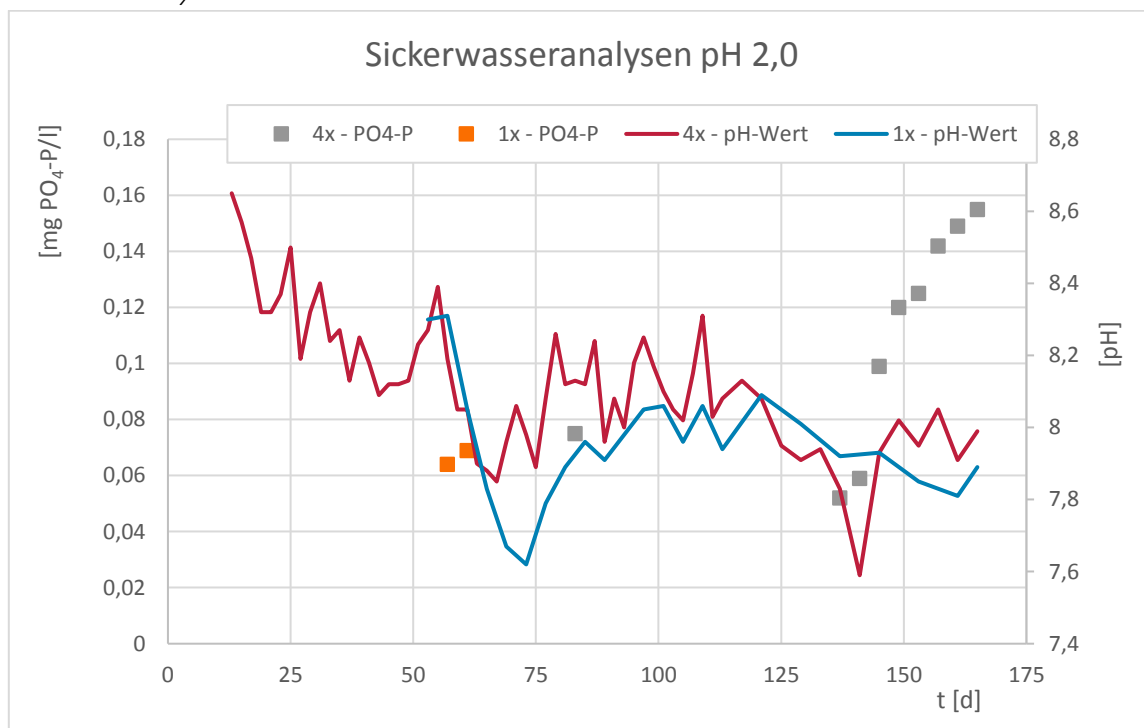


Abbildung 5-8: Sickerwasseranalysen der Versuche bei einem Niederschlag mit pH 2,0 (Versuchsreihe II)

Bei Blick auf Abbildung 5-8 fällt als erster Unterschied zu Versuchsreihe I die deutliche Retentionszeit von 13 Tagen bei 4-facher Beregnungsrate und 53 Tagen bei 1-facher Beregnungsrate auf. Ein weiterer Unterschied ist, dass der pH-Wert nicht zu Beginn erst ansteigt, sondern von Anfang an eine leicht abnehmende Tendenz zeigt. Messbare Phosphatkonzentrationen sind im Sickerwasser des Versuches mit 4-facher Beregnung bei pH 2,0 ab dem 137. Versuchstag regelmäßig vorhanden. Durch die vierfache Beregnungsrate entspricht dies bei

Berücksichtigung der jährlichen regenfreien Tage einem Zeitraum von 4 Jahren nach Beginn der Ablagerung. Die Phosphatkonzentrationen sind trotz vergleichbarer pH-Werte deutlich geringer als bei Versuchsreihe I. Bei der maximal gemessenen Tagesfracht Phosphat im Sickerwasser, wäre ein Zeitraum von rund 9.000 Jahren notwendig, um das Phosphat vollständig aus der Säule herauszuwaschen. Da die gemessenen Werte einen weiteren Anstieg der Tagesfracht vermuten lassen, wäre zumindest vorübergehend mit höheren Austrägen zu rechnen. Werden die maximalen Tagesfrachten aus Versuchsreihe I angesetzt, wären bei extrem saurem pH-Wert im Niederschlag etwa 700 Jahre für die vollständige Auslaugung des Materials notwendig.

Bei zweifacher Beregnung mit einem pH-Wert 2,0 im Niederschlag traten messbare Konzentrationen lediglich in zwei Proben kurz nach Ende der Retentionszeit ein. Bei den anderen Versuchen dieser Versuchsreihe traten keine messbaren Phosphatkonzentrationen im Sickerwasser auf.

Vertikalprofile

Da die geringen Phosphatkonzentrationen im Sickerwasser nur wenig aussagekräftig waren, sind zusätzlich zu den Untersuchungen im Sickerwasser nach Versuchsende für einzelne Säulen Vertikalprofile der Phosphatkonzentrationen im Feststoff erstellt. Hierzu wurde die Klärschlammmasche schichtweise aus den Säulen ausgebaut und jeweils eine Mischprobe genommen. Bis zu einer Teufe von 10 cm betrug die Schichtdicke hierbei jeweils 1 cm, darunter 2 cm.

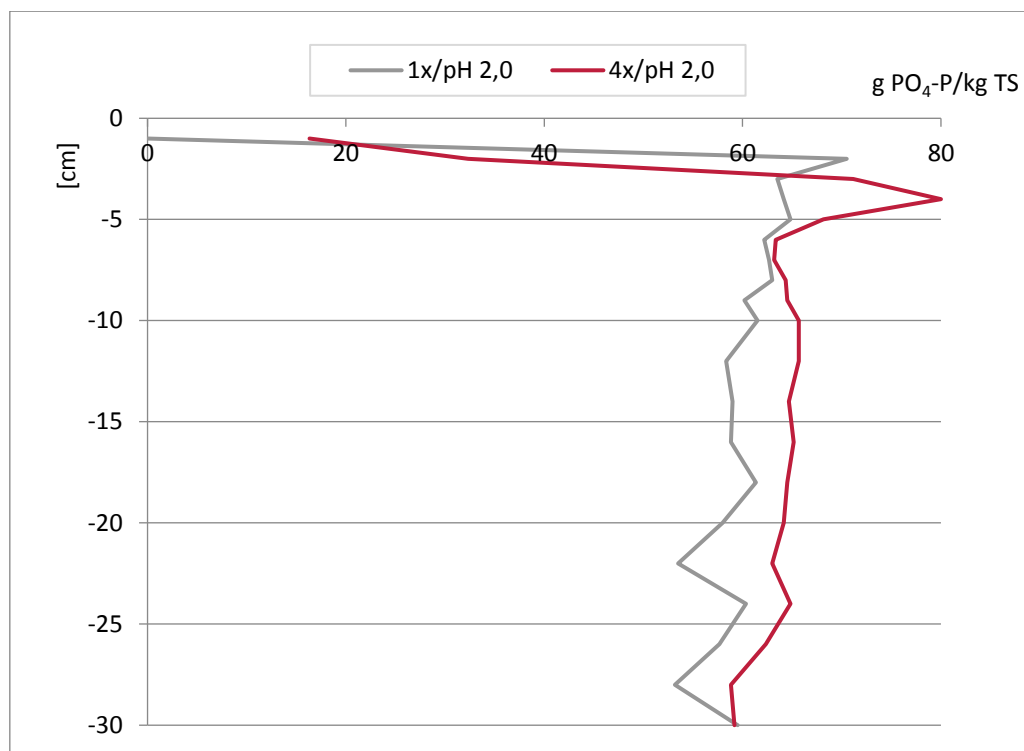


Abbildung 5-9: Vertikalprofil der Säulenversuche bei Niederschlag mit verschiedenen Beregnungsraten bei pH 2,0

In Abbildung 5-9 sind die Vertikalprofile der Versuche bei pH 2,0 dargestellt. Die beiden Graphen repräsentieren dabei den Zustand nach 1,25 beziehungsweise 5 Jahren Beregnung mit extrem saurem Niederschlag. Beide Profile weisen eine deutliche Verlagerung des Phosphates von der Oberfläche in darunterliegende Schichten auf. Oberflächennah bildet sich ein Konzentrationsmaximum aus, das bei 4-facher Beregnungsrates erkennbar tiefer liegt und intensiver ausfällt, als bei 1-facher Beregnungsrates.

Bei den Vertikalprofilen der Säulen mit realistischen pH-Werten im Niederschlag und 4-facher Beregnungsrate konnten keine signifikanten Anzeichen für Verlagerungsprozesse festgestellt werden (Abbildung 5-10). Zwar weisen beide Graphen lokale Minima nahe der Oberfläche auf. Diese lassen sich jedoch nur schwer aus den Bedingungen erklären und sind daher eher Schwankungen in der Messgenauigkeit zuzuordnen.

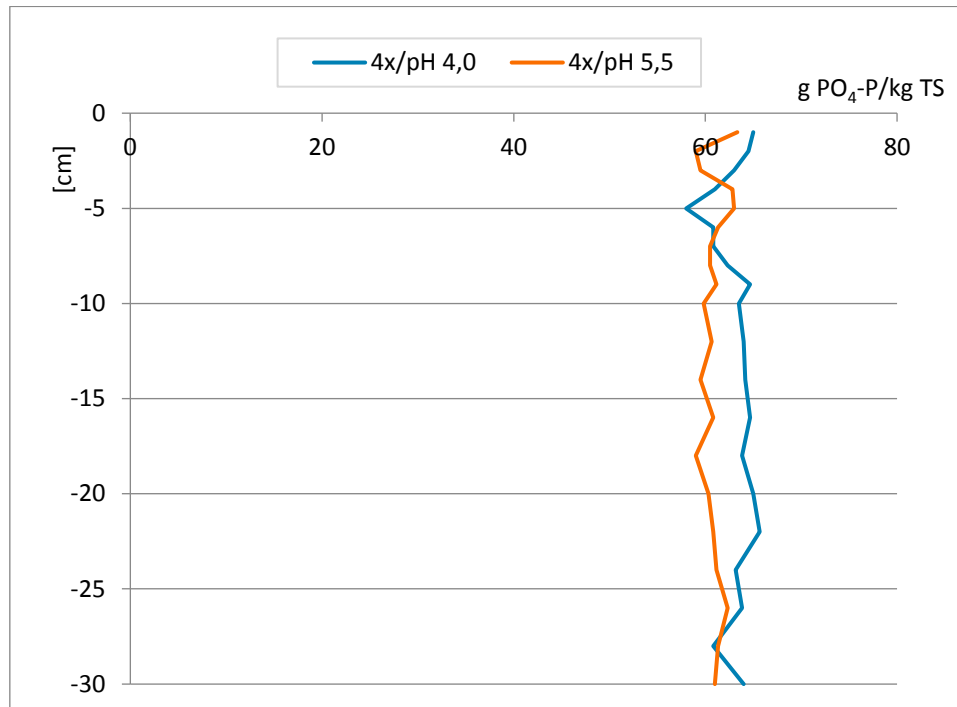


Abbildung 5-10: Vertikalprofil der Säulenversuche bei Niederschlag mit 4-facher Beregnungsrate und unterschiedlichen pH-Werten.

5.3.3 Fazit

Die Ergebnisse der Säulenversuche bestätigen die Vermutung, dass selbst bei offener Lagerung der Klärschlammmasche mit lediglich geringen Verlagerungen durch Witterungseinflüsse zu rechnen ist. Zwar konnten durch extrem unrealistische Milieubedingungen Phosphatverlagerungen ausgelöst werden, dies jedoch in sehr geringem Umfang. Versuche mit organischer Deckschicht um mikrobielle Auslaugungsprozesse zu auszulösen, blieben ohne signifikantes Ergebnis.

6 Untersuchungen zur nasschemischen Aufbereitung

Um die Verwendbarkeit der untersuchten Deponate als Rohstoff in der Phosphatgewinnung abschätzen zu können, wurden im Rahmen dieser Studie Versuche zu deren nasschemischen Aufbereitung durchgeführt. Der Fokus lag hierbei darauf, die prinzipielle Anwendbarkeit zu überprüfen und mögliche Unterschiede zur Behandlung frischer Abfälle aufzuzeigen. Auf Untersuchungen zur thermischen Behandlung wurde zu Gunsten eines umfangreicheren, nasschemischen Versuchsprogramms verzichtet. Zwar ist zu erwarten, dass aus der Zusammensetzung der Deponate auch negative Auswirkungen in Bezug auf den Einsatz von Mephrec oder AshDec/Susan ergeben, diese werden im Vergleich jedoch deutlich geringer eingeschätzt, als bei den nasschemischen Verfahren. Es wird davon ausgegangen, dass bei den thermischen Verfahren physikalische Parameter wie Homogenität und Heizwert des Materials wesentlich für die Anwendbarkeit sind. Hier weisen einzelne Deponate Nachteile gegenüber frischen Klärschlämmen auf. Diese erscheinen jedoch weitestgehend kompensierbar, etwa durch mechanische Aufbereitung, Entwässerung/Trocknung oder erhöhten Brennstoffeinsatz.

Die Prozessstabilität und Effizienz nasschemischer Verfahren hängen stark von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials ab. Wie bereits in Kapitel 5.2 erläutert, hängt die Löslichkeit einer Phosphatverbindung nicht allein von dieser Verbindung selbst oder dem Solvent ab, sondern wird auch von der Anwesenheit anderer Bindungspartner beeinflusst. Darüber hinaus können Beimengungen die Aufbereitung stören, beispielsweise durch Pufferung des Solvens oder ungewollte chemische Reaktionen wie Schaumbildung. Unter Umständen können derartige Nebenreaktionen den Prozess derartig einschränken, dass eine effiziente oder sichere Behandlung nicht mehr gewährleistet ist.

6.1 Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Extraktion

Wie bereits erwähnt, weisen unterschiedliche chemische Verbindungen und Elemente ein voneinander abweichendes Lösungsverhalten auf. So gehen bei saurer Extraktion einige Schwermetalle bevorzugt bereits bei pH-Werten über 3,0 in Lösung, viele Phosphatverbindungen jedoch erst unterhalb dieser Grenze. Daher wurden verschiedene Verfahren entwickelt, die diesen Effekt auszunutzen versuchen. Kalmykova et al. (2013) haben Versuche an Flugaschen aus der Abfallverbrennung durchgeführt, bei denen zunächst Phosphat und Schwermetalle bei $\text{pH} < 1$ gelöst wurden. Anschließend wurden durch Anhebung des pH-Wertes auf 3,0 und 4,0 zwei Phosphatfraktionen ausgefällt, wobei ein Teil der Schwermetalle in Lösung verblieb. Ähnlich funktioniert das Leachphos-Verfahren (Adam et al. 2013), das zur Phosphatextraktion aus Klärschlammasche entwickelt wurde.

Um einer eventuellen Verunreinigung des Produkts durch Co-Fällung vorzubeugen, wurde im Rahmen dieser Arbeit versucht, zunächst durch einen ersten Extraktionsschritt bei einem pH-Wert von 3,0 einen Teil der Schwermetalle zu entfernen. Anschließend sollte durch einen zweiten Extraktionsschritt bei einem pH-Wert von 1,7 das Phosphat quantitativ aus den Deponaten extrahiert werden (siehe Kapitel 3.3).

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Versuche dargestellt und bewertet. Es werden die Ergebnisse der Schritte 1-4 aus Abbildung 3-8 (S.28) jeweils als der prozentuale Anteil der jeweiligen Elemente in Bezug auf die in den Versuch eingebrachte Fracht dargestellt. Die Graphiken enthalten jeweils die Datenreihen zum flüssigen Rückstand bei pH 3,0, dem festen Rückstand bei pH 1,7 sowie die zur weiteren Verarbeitung gewonnene Lösung bei pH 1,7. Da es sich bei diesen drei Proben um sämtliche Outputströme des Versuchs handelt, müssten sie in der Summe 100% der im Ausgangsmaterial enthaltenen Fracht der jeweiligen Elemente enthalten. In Folge der Inhomogenität der Proben, unumgänglicher Varianzen in der Analytik, einem beschränkten Untersuchungsumfang und einem variablen Ansprechverhalten auf verschiedene Aufschlussmethoden, wie dem Königswasseraufschluss (Feststoffanalytik) und der

schwefelsauren Lösung, wird dies jedoch nur in Einzelfällen erreicht. Da sich die Mehrzahl der Analysen jedoch innerhalb eines Toleranzbereichs von 10 bis 15% bewegt, können Tendenzen abgeleitet und die Wirksamkeit des Verfahrens beurteilt werden.

Aufgrund des deutlich höheren relativen Säureverbrauchs bei Siedlungsabfall und Müllverbrennungsschlacke (siehe Abbildung 4-18) der eine nass-chemische Verfahrensweise unwirtschaftlich erscheinen lässt, konzentrierten sich die Untersuchungen auf die Deponate aus der Klärschlammmentsorgung.

6.1.1 Klärschlammmasche

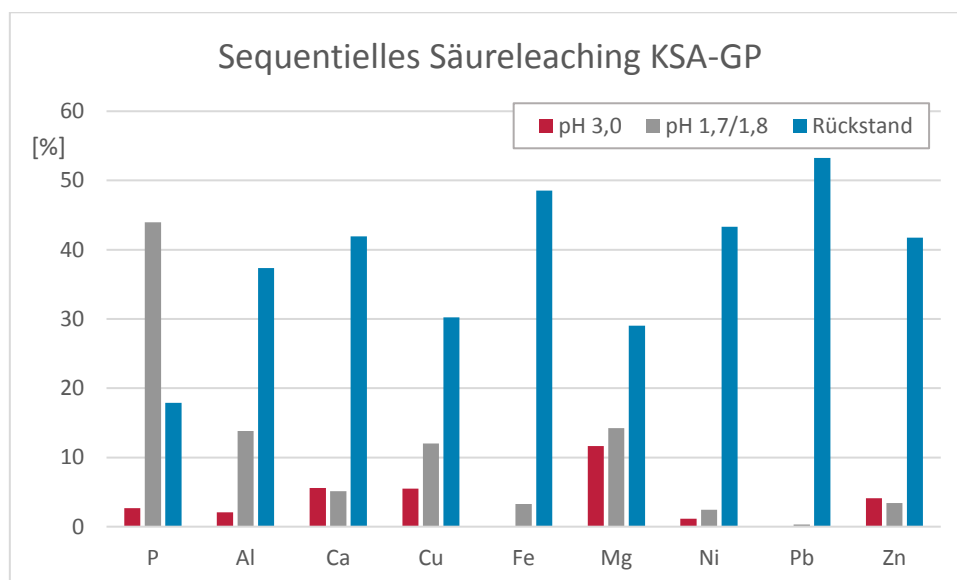


Abbildung 6-1: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ beim Klärschlammmaschedeponat

Bei der Klärschlammmasche gehen Daten aus einem ersten Versuch mit in die Bewertung ein, bei dem der zweite Laugungsschritt nicht, wie bei den nachfolgenden Untersuchungen, bei pH 1,7, sondern bei pH 1,8 erfolgte. Der Vergleich der Ergebnisse bei pH-Werten von 1,7 und 1,8 zeigt nur geringe Unterschiede, so dass die gemeinsame Verwendung zulässig ist.

Bei einem pH-Wert von 3,0 geht erwartungsgemäß nur eine geringe Menge des Phosphors in Lösung (Abbildung 6-1). Dementsprechend wären nur geringe Phosphorverluste durch einen solchen Zwischenschritt zu veranschlagen. Allerdings trifft gleiches auch für die Mehrzahl der untersuchten Begleitelemente zu. Insbesondere bei den Schadstoffen Blei und Nickel ist durch den Zwischenschritt des sequentiellen Leachings keine Verbesserung des Endproduktes zu erwarten. Einzig Magnesium wird im Verhältnis zum Phosphor deutlich durch einen Zwischenschritt bei einem pH-Wert von 3,0 verringert. Je nach Ziel der Aufbereitung kann dies jedoch auch als Nachteil bewertet werden, wenn zum Beispiel eine MAP-Fällung angestrebt wird. Kalzium, Kupfer und Zink werden bei einem pH-Wert von 3,0 ebenfalls stärker gelöst als Phosphat. Der Effekt ist hier allerdings schwächer als beim Magnesium. Auch hier hing eine positive Bewertung des Effektes vom genauen Behandlungsziel ab. Eisen, Nickel und Blei gehen bei einem pH-Wert von 3,0 ebenfalls kaum in Lösung. Beim zweiten Laugungsschritt bei einem pH-Wert von 1,7 fällt auf, dass die Rücklösung des Phosphors deutlich stärker ausfällt als bei allen anderen untersuchten Elementen. Es ist somit eine Verbesserung bei der Schadstoffbe-frachtung relativ zum Phosphat beziehungsweise Phosphor feststellbar. Jedoch nicht, wie angestrebt, durch die gestufte Laugung, sondern durch den Verbleib der Stör- und Schadstoffe im festen Rückstand.

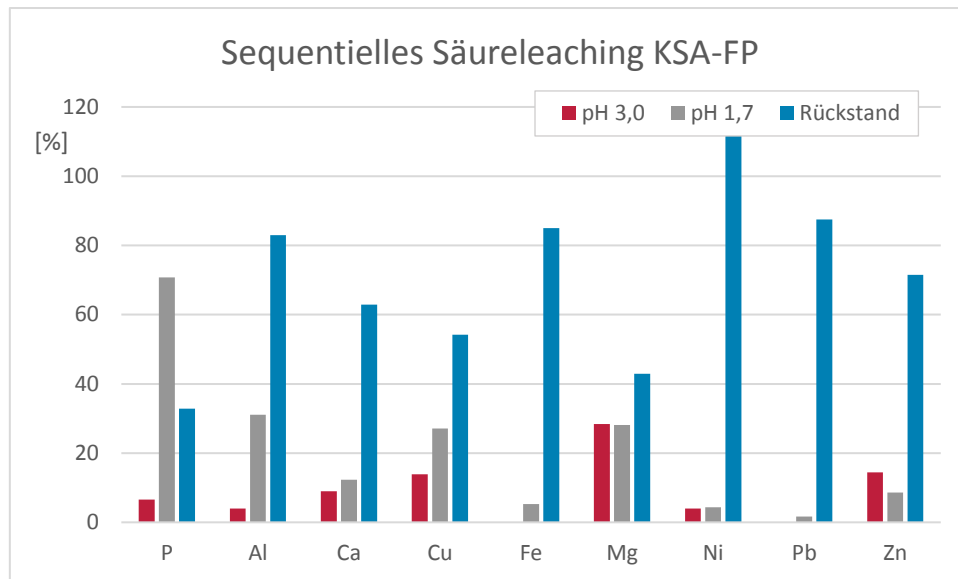


Abbildung 6-2: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei Klärschlamm-Asche aus kurzzeitiger Lagerung

Bereits in Kapitel 4.9.3 wurde auf lediglich geringe Unterschiede zwischen KSA-FP und KSA-GP bei der schwefelsauren Phosphorlösung hingewiesen. Auch beim gestuften schwefelsauren Leaching zeigt der Vergleich nur sehr geringe Unterschiede zwischen dem Deponat KSA-GP (Abbildung 6-1) und dem nur kurzzeitig abgelagerten Material KSA-FP (Abbildung 6-2) auf. Sowohl beim Phosphor als auch bei den anderen untersuchten Elementen sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Somit sind mit Blick auf die betrachteten Messgrößen und den durch diese beiden Proben dargestellten Zeitraum keine für diese Art der Behandlung relevanten Alterungsprozesse nachzuweisen.

6.1.2 Natürlich entwässerter Klärschlamm

Beim Blick auf den natürlich entwässerten Klärschlamm fällt im Vergleich zur Klärschlamm-Asche auf, dass einige der Störstoffe beim ersten Laugungsschritt deutlich besser in Lösung gehen, sowohl absolut als auch im Verhältnis zum Phosphor. Dies trifft vor allem auf Kalzium, Kupfer, Magnesium und Nickel zu. Beim Zinkgehalt liegt ein Fehler außerhalb der Toleranzgrenzen vor, da die Outputströme eine Gesamtfracht von 180% der des Inputmaterials aufweisen. Eine Bewertung dieses Parameters ist daher an dieser Stelle nicht möglich. Insgesamt könnte ein solcher Zwischenschritt bei diesem Material also genutzt werden, um einen Teil der unerwünschten Begleitstoffe zu entfernen. Allerdings reicht der pH-Wert von 1,7 im zweiten Laugungsschritt lediglich aus um etwa ein Drittel des Phosphors aus dem Deponat zu lösen, weshalb im Rahmen einer technischen Umsetzung niedrigerer pH-Wert anzustreben wäre. Dies wiederum würde auch die den Anteil der, bei einem pH-Wert von 1,7 noch im Feststoff fixierten Stör- und Schadstoffe im Endprodukt erhöhen. Tatsächlich wäre noch zu prüfen, wie sich die einzelnen Elemente bei Variation der Laugungsstufen verhalten würden. Eventuell könnte durch einen reduzierten pH-Wert beim Zwischenschritt noch ein besserer Reinigungseffekt erzielt werden.

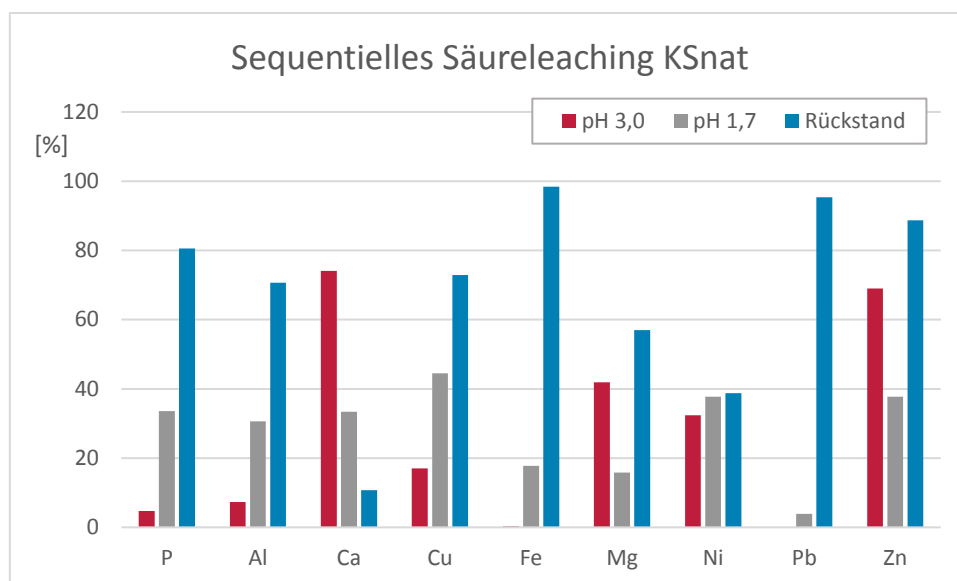


Abbildung 6-3: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei natürlich entwässertem Klärschlamm

Bei den dargestellten Ergebnissen und den getroffenen Aussagen ist zu beachten, dass sich diese auf Versuche beziehen, die mit der Probe des Deponats erfolgte, die zuvor unter Zugabe von Polymeren mechanisch entwässert wurde. Abbildung 6-4 zeigt, hat diese Behandlung einen deutlichen Einfluss auf die Phosphorlaugung bei schwefelsaurem Aufschluss ausübt. So setzt die Phosphorlösung bei dem unbehandelten KSnat schon bei höheren pH-Werten ein. Ähnliches wäre für die anderen Elemente zu erwarten.

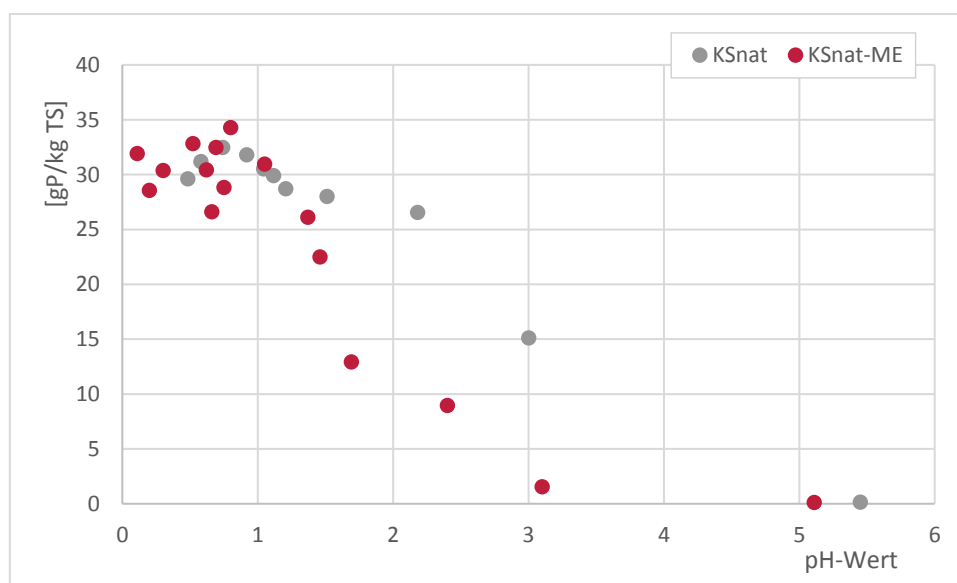


Abbildung 6-4: Unterschiedliches Laugungsverhalten von Phosphor bei KSnat in Abhängigkeit von der nachträglichen Behandlung der Probe

6.1.3 Sonstige Klärschlammdeponate

Für die weiteren Klärschlammaschedeponate KSke und KSms lassen sich in Bezug auf den Erfolg der gestuften Laugung keine eindeutigen Schlüsse ziehen. Wenngleich einzelne Begleitstoffe bei einem pH-Wert von 3,0 deutlich stärker in Lösung gehen als das Phosphat, ist dieser Effekt bei anderen nicht oder nur in geringem Umfang zu beobachten. Wie beim natürlich entwässertem Klärschlamm wären weitere Untersuchungen bei anderen pH-Werten notwendig, um die Rückgewinnungsrate des Phosphors und die Störstoffentfrachtung zu optimieren.

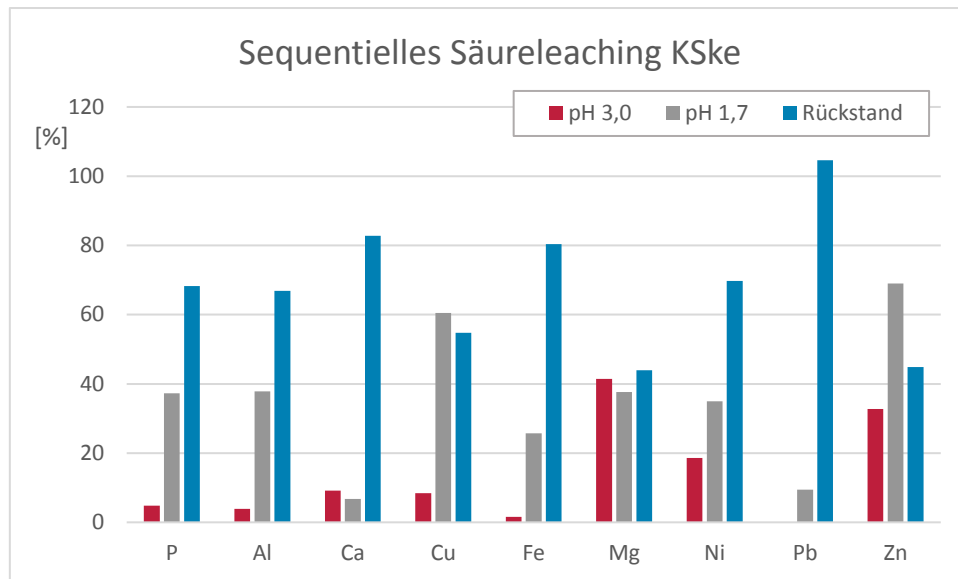


Abbildung 6-5: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei Kalk-Eisen stabilisiertem Klärschlamm

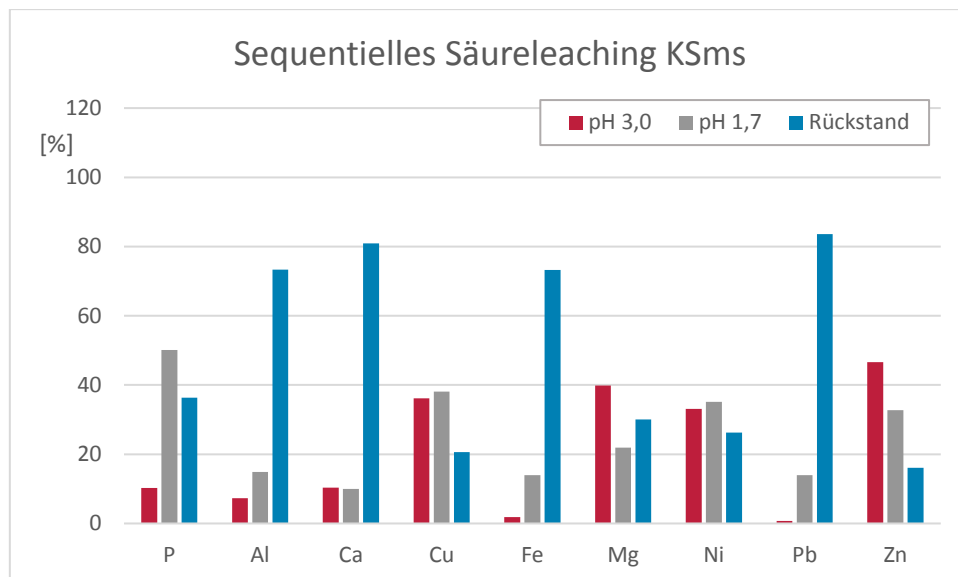


Abbildung 6-6: Ergebnisse der Elementaranalytik zum Versuch „sequentielles Säureleaching“ bei mineralisch stabilisiertem Klärschlamm

6.1.4 Schlussfolgerungen

Auffällig bei den beschriebenen Ergebnissen ist, dass die Effekte der gestuften Laugung zwischen den Deponaten stark variieren. Nicht nur die Effizienz des Verfahrens insgesamt, sondern auch die Auswahl der betroffenen Begleitstoffe ist jeweils unterschiedlich. Lediglich bezüglich des Magnesiums konnte bei allen vier Deponaten eine Abreicherung festgestellt werden. Darüber hinaus verblieben Eisen und Blei jeweils zuverlässig im festen Rückstand. Diese Unterschiede zwischen den Deponaten verhindern allgemeine Aussagen zur Effizienz eines solchen Verfahrens. Im Falle einer Rückbaumaßnahme wären daher wie oben angemerkt weitere Untersuchungen zur Findung der für das jeweilige Deponat optimalen pH-Werte notwendig. Laugungsschritte bei pH 2,5 und pH 1,0 zeigten bei den Klärschlämmen erwartungsgemäß Verbesserungen hinsichtlich der Phosphorlösung, allerdings stieg auch die Belastung des Endproduktes. Signifikante Verbesserungen hinsichtlich der Beseitigung von Störstoffen durch die gestufte Laugung waren nicht zu erkennen.

Sollte bei einem Rückbau eines Schlammplatzes eine Entwässerung zur Transportkostenoptimierung erwogen werden, so ist der Einfluss etwaiger Flockungshilfsmittel zu berücksichtigen und gegebenenfalls näher zu untersuchen. Neben den beschriebenen Effekten auf das Laugungsverhalten der Elemente wird auch die Filtriergeschwindigkeit der entstehenden Lösungen stark heruntergesetzt. Die Mehrzahl nasschemischer Verfahren setzt zur Minimierung der Umwelteinflüsse auf eine Kreislaufführung des Prozesswassers. Auch hier sind bei Einsatz von Flockungshilfsmitteln negative Auswirkungen zu erwarten. Inwieweit solche Effekte auch bei älteren Deponaten maschinell entwässerter Klärschlämme auftreten, wäre im Bedarfsfall zu prüfen, da es sich bei den Flockungshilfsmitteln oftmals um organische Polymere handelt, deren Langzeitstabilität stark vom jeweiligen Produkt und den Ablagerungsbedingungen abhängt. Bei der Klärschlammasche konnte ein gewisser Reinigungseffekt festgestellt werden. Dieser rührte jedoch nicht von der gestuften Prozessführung her, sondern beruhte auf der gegenüber dem Phosphat geringeren Löslichkeit einiger unerwünschter Begleitstoffe. Darüber hinaus war die Qualität des Produktes noch nicht als Rohstoff für die Düngemittelproduktion geeignet. Die gestufte Laugung mittels Schwefelsäure ist daher für die untersuchten Deponate nicht zielführend.

6.2 Versuche zur Aufbereitung des Phosphors durch gestufte Fällung

In Kapitel 6.1 wurde dargelegt, inwieweit durch verschiedene Verfahrensweisen bei der Laugung des Phosphors aus dem Deponat eine Störstoffentfrachtung möglich ist. Dabei waren die Ergebnisse der gestuften Extraktion in Bezug auf die Schadstoffreduktion nicht zufriedenstellend. Durch die Anwesenheit der Schwefelsäure als alternativer Bindungspartner (Sulfatbildung) sowie die Entfernung des festen Rückstands wurden jedoch die Gleichgewichtsbedingungen in der Lösung geändert. Es ist daher nicht zwangsläufig davon auszugehen, dass die verschiedenen Metalle und das Phosphat bei eben den gleichen pH-Werten ausfallen, bei denen sie im vorausgegangenen Schritt in Lösung gegangen sind. Aus diesem Grund wurden, in Anlehnung an das Leachphos-Verfahren, Versuche zur gestuften Rückfällung mittels pH-Wertanhebung durchgeführt. Hierzu wurde der pH-Wert des sauren Extrakts aus dem Klärschlammaschedeponat mit Hilfe verschiedener Basen angehoben. Ausgangspunkt war hierbei ein Extrakt, der ohne Zwischenschritt bei einem pH-Wert von 1,7 erzeugt wurde. Nachfolgend sind die Ergebnisse von Rückfällungsversuchen dargestellt, bei denen der pH-Wert mittels Kalilauge (KOH) angehoben wurde. Dabei wird das bei einem pH-Wert von 3,0 ausgefallene Fällprodukt FPG 3,0 einer Referenzprobe gegenübergestellt. Diese repräsentiert das Fällprodukt aus der Extraktionslösung nach Anhebung des pH-Wertes auf 8,0. Die Versuche beschränkten sich auf die Klärschlammasche, da die Qualität der gewonnenen Lösung bei einem pH-Wert von 1,7 im Vergleich zu den anderen Deponaten deutlich besser war. Auch das vergleichbare, im Pilotmaßstab realisierte, Leachphos-Verfahren ist explizit für die Behandlung von Aschen vorgesehen (Adam et al. 2013).

Entsprechende Versuche mit anderen Deponaten ergaben hinsichtlich der Effizienz von Phosphorrückgewinnung und Entfernung der Schwermetalle keine zufriedenstellenden Ergebnisse.

In Abbildung 6-7 sind die Phosphorgehalte der Fällprodukte dem Ausgangsmaterial gegenübergestellt. In beiden Fällen konnte eine deutliche Aufkonzentrierung des Phosphors erreicht werden. Beide Fällprodukte überschreiten die Mindestgehalte der verschiedenen in der DüMV genannten Phosphatdünger. Der Phosphatgehalt des Fällproduktes bei einem pH-Wert von 3,0 liegt dabei deutlich über dem des Fällproduktes bei einem pH-Wert von 8,0. Dies ist dadurch begründet, dass bei einem pH-Wert von 3,0 bereits der Großteil des Phosphates ausgefallen ist - etwa 95% der im ersten Schritt gelösten Phosphorfracht, entsprechend ca. 85% der Fracht aus dem Deponat. Da bei pH-Werten oberhalb 3,0 deutlich mehr Begleitstoffe ausfallen, ist die Phosphatkonzentration im Referenzprodukt geringer, obgleich die absolute, ausgefällte Phosphatfracht nochmals leicht steigt.

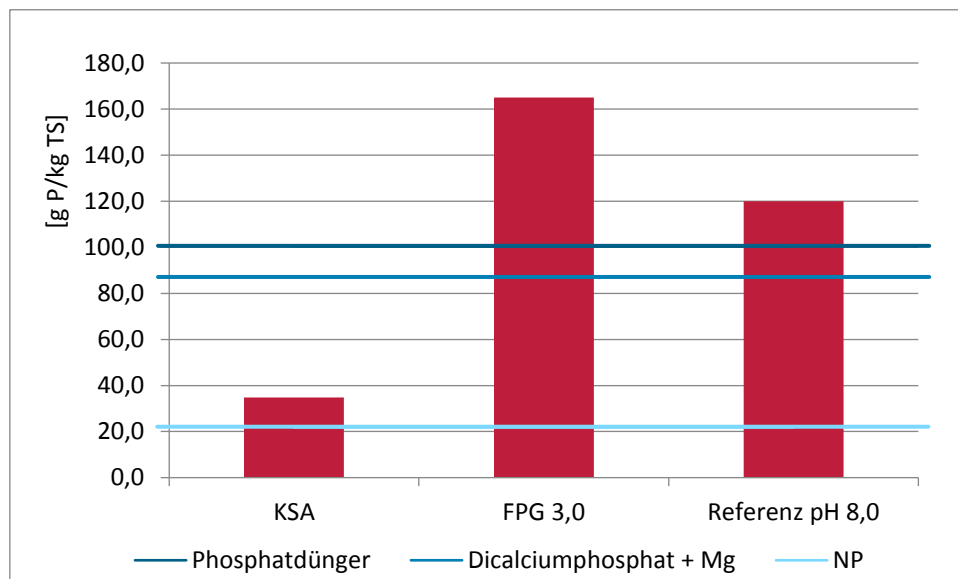


Abbildung 6-7: Phosphorgehalt verschiedener Fällprodukte im Vergleich zum Ausgangsmaterial und verschiedenen Mindestgehalten nach DüMV

Abbildung 6-8 zeigt die Konzentrationen von Kalzium, Eisen und Aluminium in den Endprodukten. Unterhalb von pH-Werten von 3,0 fallen erwartungsgemäß vor allem Aluminium- und Eisenverbindungen aus. Kalzium findet sich erst darüber in nennenswerten Konzentrationen im Fällprodukt. Es ist daher davon auszugehen, dass es sich bei den im Fällprodukt bei pH 3,0 enthaltenen Phosphorverbindungen hauptsächlich um Aluminium- und im kleineren Umfang Eisenphosphate handelt.

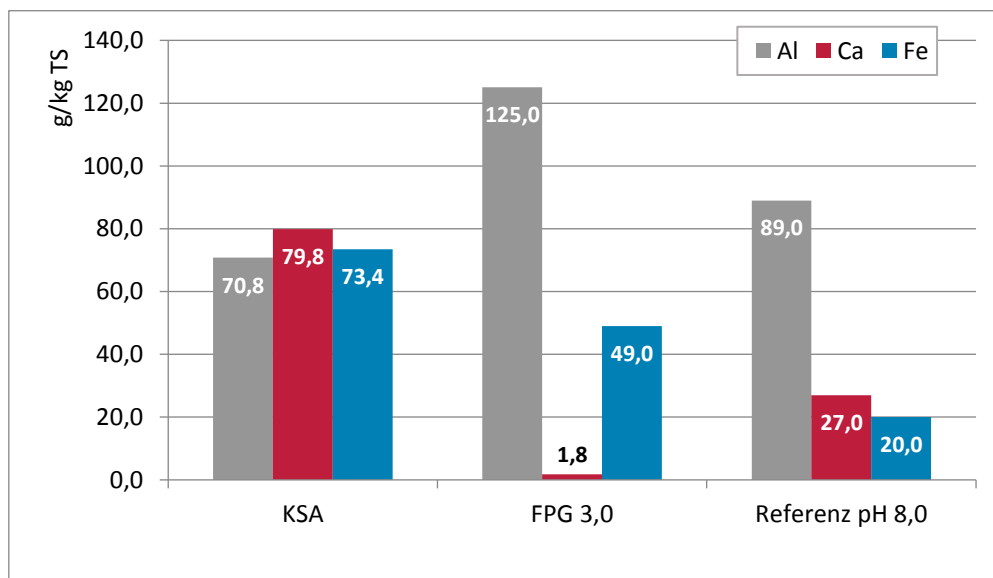


Abbildung 6-8: Störionengehalte verschiedener Fällprodukte im Vergleich zum Deponat

Bei den quantitativ vorherrschenden Bindungspartnern des Phosphates ist somit keine signifikante Verbesserung eingetreten. Dies war angesichts der Reaktionsmechanik auch nicht zu erwarten, da für die Ausfällung des Phosphates ein Bindungspartner benötigt wird. Im vorliegenden Fall steht hierfür hauptsächlich Aluminium in der Lösung zur Verfügung und findet sich folgerichtig auch im Produkt in großen Konzentrationen wieder. Um dies zumindest teilweise zu vermeiden, müsste ein anderes Kation wie zum Beispiel Magnesium als Bindungspartner zur Verfügung gestellt werden.

Anders sieht dies bei den Schadstoffen aus. Diese lagen zum einen nicht in großen Mengen in der Ausgangslösung vor und gehen zum anderen nicht bevorzugt Bindungen mit dem Phosphat ein. In Abbildung 6-9 sind exemplarisch die Nickelgehalte der Fällprodukte dem Ausgangsmaterial gegenübergestellt. Die saure Laugung mit anschließender Neutralisation auf einen pH-Wert von 8,0 führt zu einer deutlichen Verringerung der Nickelbelastung im Produkt. Der Grenzwert nach DüMV wird jedoch nur durch das Fällprodukt bei pH 3,0 erreicht.

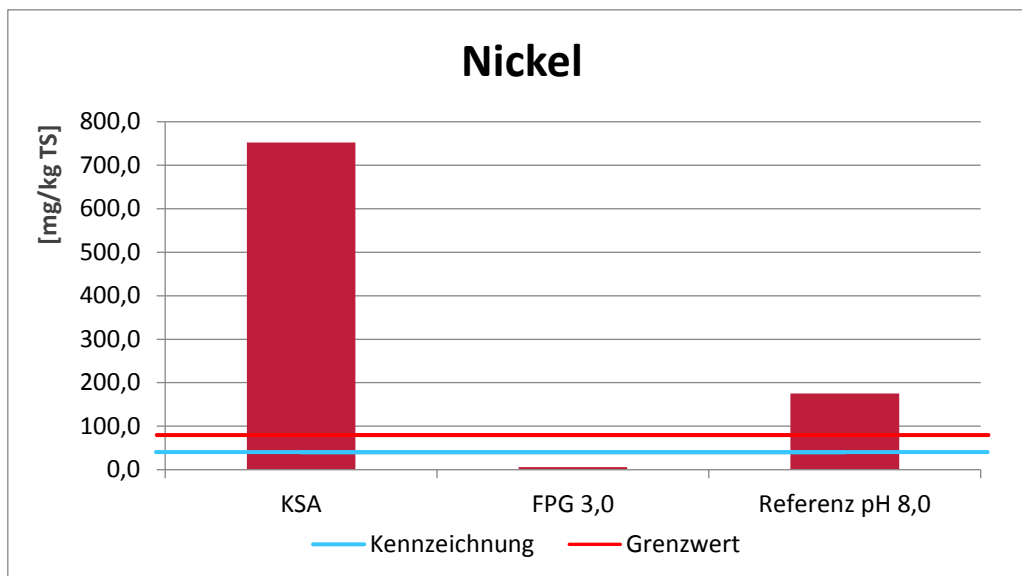


Abbildung 6-9: Nickelgehalt des Fällprodukts und der Referenzprobe im Vergleich zum Ausgangsmaterial und den Vorgaben der DüMV

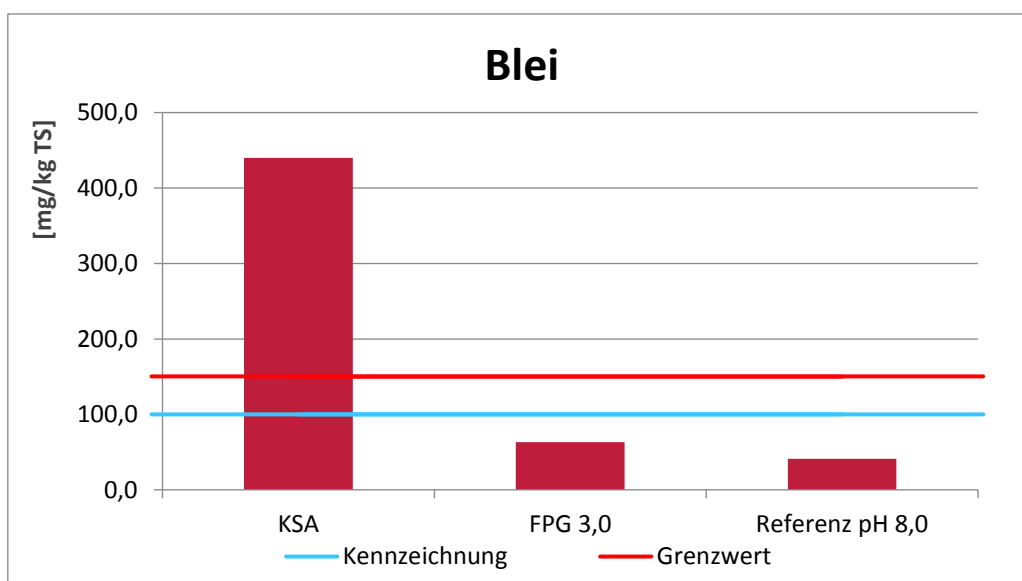


Abbildung 6-10: Bleigehalt des Fällprodukts und der Referenzprobe im Vergleich zum Ausgangsmaterial und den Vorgaben der DüMV

Ebenso wird der Grenzwert beim Bleigehalt unterschritten (Abbildung 6-10). Im Gegensatz zum Nickel ist hier der Gehalt im Produkt bei pH 3,0 im Vergleich jenem bei pH 8,0 jedoch leicht erhöht. Ähnlich verhält es sich bei weiteren Begleitstoffen wie Kupfer, Chrom und Zink.

Die zuvor dargestellten Ergebnisse wurden im Labormaßstab ermittelt. Hierbei sind 100 g Klärschlammaschedeponat in einem Liter destillierten Wasser mit rund 100 ml 20-prozentiger Schwefelsäure behandelt worden. Für die pH-Wert Anhebung kamen je nach Behandlungsziel 15 bis 25 ml 50-prozentiger Kalilauge zum Einsatz. Es konnten jeweils 5 bis 10 g TS als Produkt gewonnen werden. Um weitere Untersuchungen an dem Produkt vornehmen zu können

wurden nachfolgend Reaktoren eingesetzt, bei denen 1 kg Feststoff mit bis zu 12 l Flüssigkeit behandelt werden konnten. Nachfolgend sind Ergebnisse aus der Behandlung im 12 l-Reaktor bei Anwendung von Natronlauge zur pH-Wertanhebung aufgeführt.

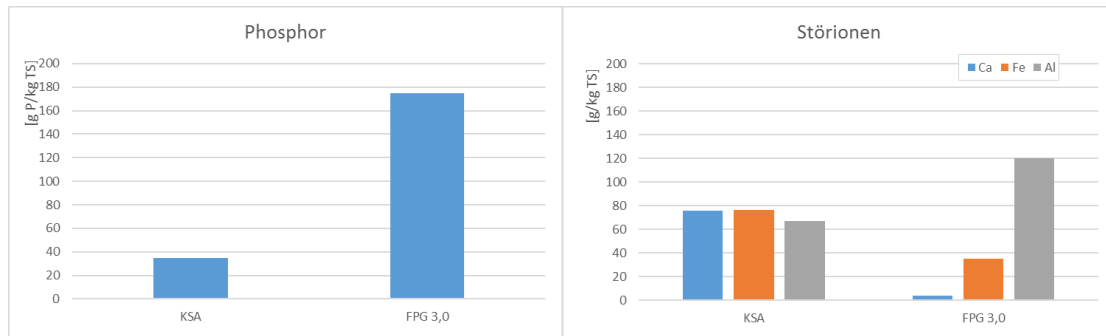


Abbildung 6-11: Konzentrationen von Phosphor und Störionen in der Klärschlammasche und im Fällprodukt bei pH-Wertanhebung mittels Natronlauge auf pH 3,0

Beim Vergleich der Ergebnisse aus Abbildung 6-11 mit denen aus Abbildung 6-7 und Abbildung 6-8 fallen keine signifikanten Unterschiede auf. Dementsprechend kann davon ausgegangen werden, dass die Modifikationen am Versuchsaufbau – Maßstab und verwendete Base – keine wesentlichen Veränderungen an der Produktqualität hinsichtlich Phosphor- und Störionenkonzentration zur Folge haben.

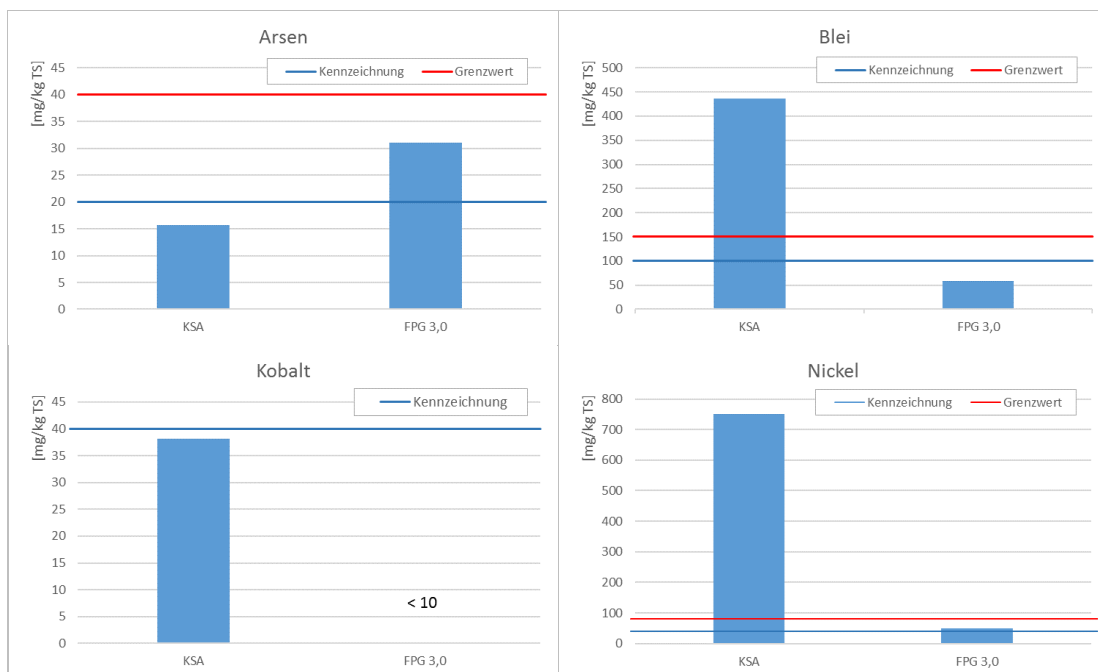


Abbildung 6-12: verschiedene Schwermetallgehalte in KSA und FPG 3,0 im Vergleich zu den Anforderungen der DüMV

Ähnliches gilt für Blei und Nickel, wobei letzteres in dem hier dargestellten Versuch eine kennzeichnungspflichtige Konzentration erreichte. Beim Arsen führte die Behandlung zu einer deutlichen Erhöhung der Konzentration im Produkt, so dass auch hier die Kennzeichnungsschwelle nach DüMV greift, der Grenzwert jedoch unterschritten wurde. Kobalt war ebenso wie Thallium mit der verwendeten Analytik im Produkt nicht nachweisbar. Gleiches gilt erwartungsgemäß für das hier nicht dargestellte, flüchtige Quecksilber, das spätestens durch die thermische Trocknung des Filterkuchens weitestgehend entfernt wurde.

Für Zink, Kupfer und $\text{Chrom}_{\text{gesamt}}$ weist die DüMV, wie bereits vorstehend erwähnt, keine Grenzwerte aus, sondern schreibt ab einer bestimmten Konzentration lediglich eine Kennzeichnung vor. Diese wurde im Falle von Chrom und Zink unterschritten, für Kupfer bestünde

eine Kennzeichnungspflicht. Es ist an dieser Stelle nicht eindeutig möglich zu bestimmen, ob Produkte aus der Aufbereitung von Deponaten von der DüMV abgedeckt werden, zumal eine Einstufung nach Anlage 2, Tabelle 6 der Verordnung auch mit Blick auf §3 Abs.2 schwierig ist. Es erscheint daher möglich, dass für ein Inverkehrbringen nach §5 Düngemittelgesetz (DüngG) strengere Anforderungen für Phosphatdünger aus Deponaten festgelegt werden, wie sie für Komposte bereits in der BioAbfV festgeschrieben sind. Für Zink, Kupfer und Chrom_{gesamt} existiert ein Grenzwert nach BioAbfV, der von allen drei Stoffen deutlich überschritten wurde, zumal dieser Grenzwert, wie in Abbildung 6-13 anhand des Kupfers beispielhaft dargestellt, deutlich unterhalb der Kennzeichnungsschwelle nach DüMV liegt (vergleiche hierzu auch Kapitel 4.6.2).

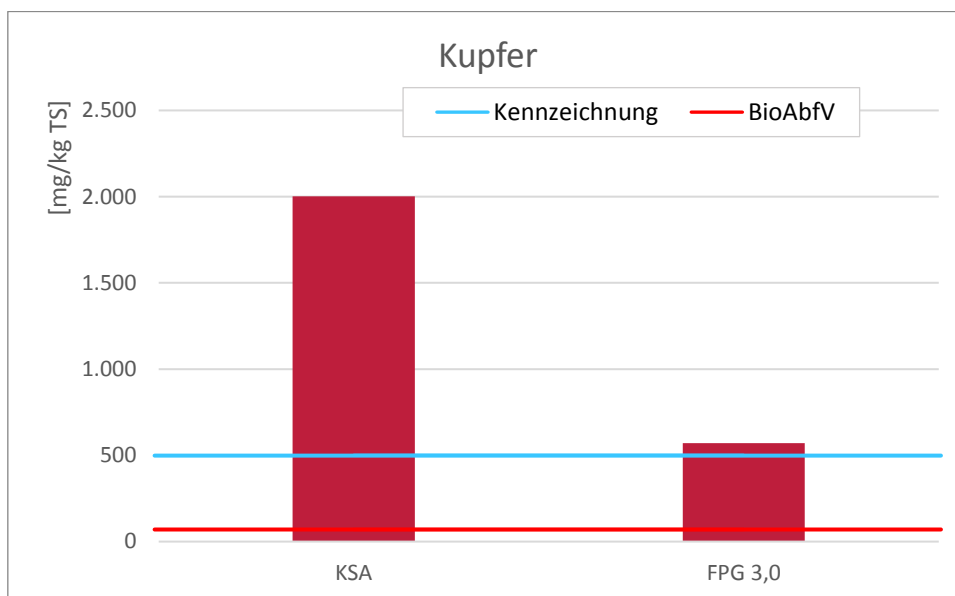


Abbildung 6-13: Kupfergehalt in Ausgangsmaterial und Produkt im Zusammenhang mit den Vorgaben nach DüMV und BioAbfV

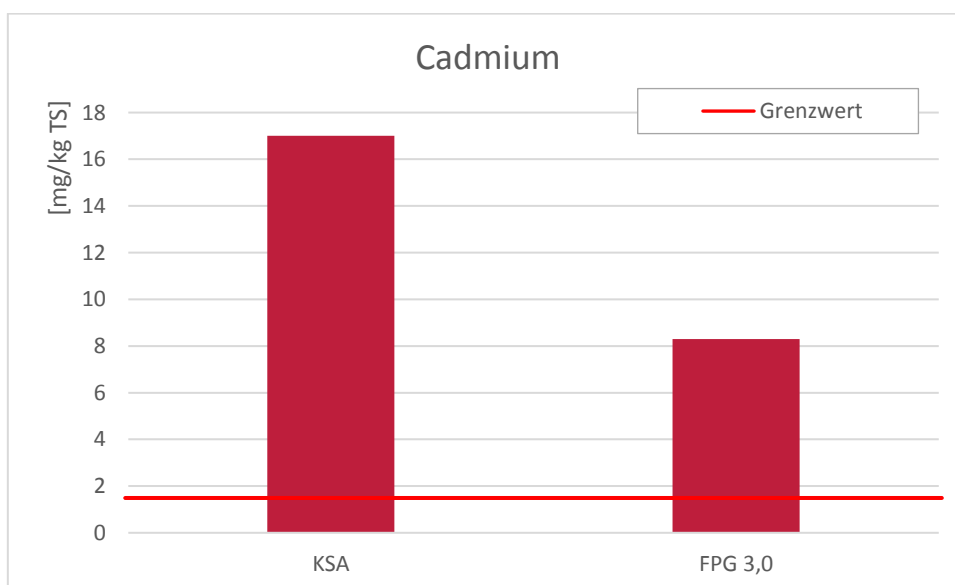


Abbildung 6-14: Cadmiumgehalt in Ausgangsmaterial und Produkt in Zusammenhang mit dem Grenzwert nach DüMV

Einen Sonderfall stellt das Cadmium dar. Wie Abbildung 6-14 zeigt, liegt die Konzentration in der Trockensubstanz des Produktes, wie auch bei der Klärschlammmasche, trotz Abreicherung deutlich oberhalb des Grenzwertes nach DüMV. Der auf die Trockensubstanz bezogene

Grenzwert für Cadmium gilt jedoch lediglich bis zu einem Phosphatgehalt von 5% P_2O_5 in der Trockenmasse. Oberhalb dieser Grenze definiert Anlage 2 Tabelle 1.4 DüMV 20 mg/kg P_2O_5 als Schwellen- und 50 mg/kg P_2O_5 als Grenzwert. Diese Regelung findet im vorliegenden Fall Anwendung. Wie in Abbildung 6-15 dargestellt Fall führte die Behandlung zu einer Unterschreitung des Grenzwertes, während der Schwellenwert zur Kennzeichnungspflicht leicht überschritten wurde. Verglichen mit den Cadmiumgehalten in Düngemitteln wie sie von Schnug (2012) genannt werden, befindet sich die Belastung knapp oberhalb des 25%-Perzentils und damit am unteren Rand des Mittelfeldes.

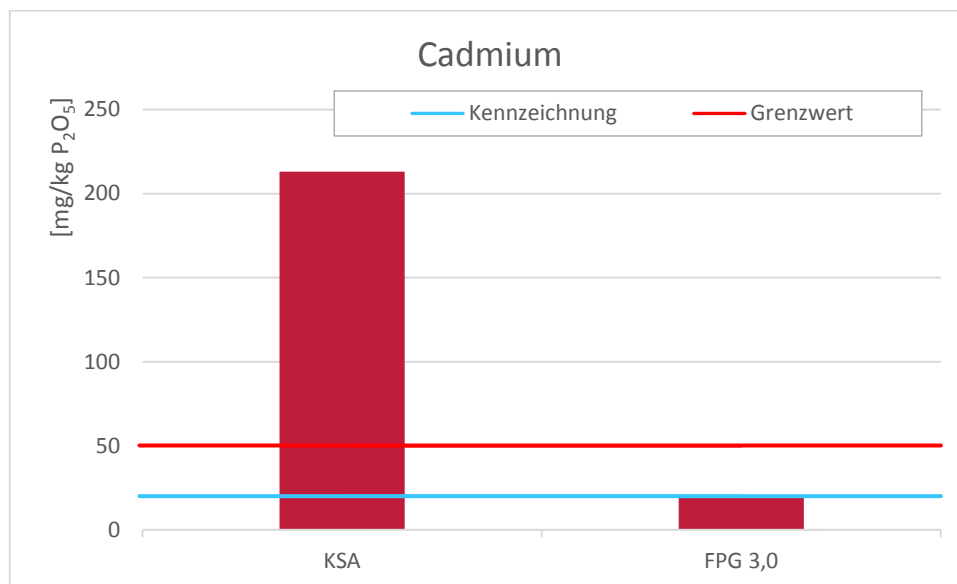


Abbildung 6-15: Cadmiumgehalt bezogen auf die Phosphatfracht in KSA und FPG 3,0 in Zusammenhang mit den Anforderungen nach DüMV

Die Uran-Belastung von Phosphat-Düngern stellt ein besonderes Problem dar. Auf der einen Seite ist Uran ein natürliches Schwermetall, das mit Durchschnittskonzentrationen von 2,5 bis 4,0 mg U/kg TS ubiquitär in der Erdkruste nachweisbar ist (Rösler et al. 1976). Auf der anderen Seite wird die Phosphat-Düngung auf landwirtschaftlich genutzten Flächen als Hauptursache für eine schleichende Urananreicherung angesehen (Wiechmann et al. 2012).

Nach Schnug (2012) enthalten alle Düngemittel mit mineralischer P-Komponente Uran. Allerdings ist die Schwankungsbreite in Abhängigkeit von der Herkunft des Rohphosphates mit 1 bis 200 mg U/kg TS hoch. Die höchsten Belastungen weisen die sedimentären Lagerstätten auf, aus denen etwa 85% der P-Dünger gewonnen werden. Dagegen zeigen organische Dünger deutlich niedrigere Urangehalte. Die Spannweite der Mittelwerte reicht hier von etwa 0,2 bis 3,2 mg U/kg TS (Kratz et al. 2007).

Es sollte daher auch mit den vorhandenen Deponat-Düngern geprüft werden, wie groß die Uran-Belastungen dieser Recyclat-Phosphate ist. In Abbildung 6-16 sind die aufgefundenen Uran-Gehalte der Rohasche KSA-GP und dem Fällprodukt FPG 3,0 dargestellt und der Konzentrationsspanne marktgängiger P-Mineraldünger gegenübergestellt.

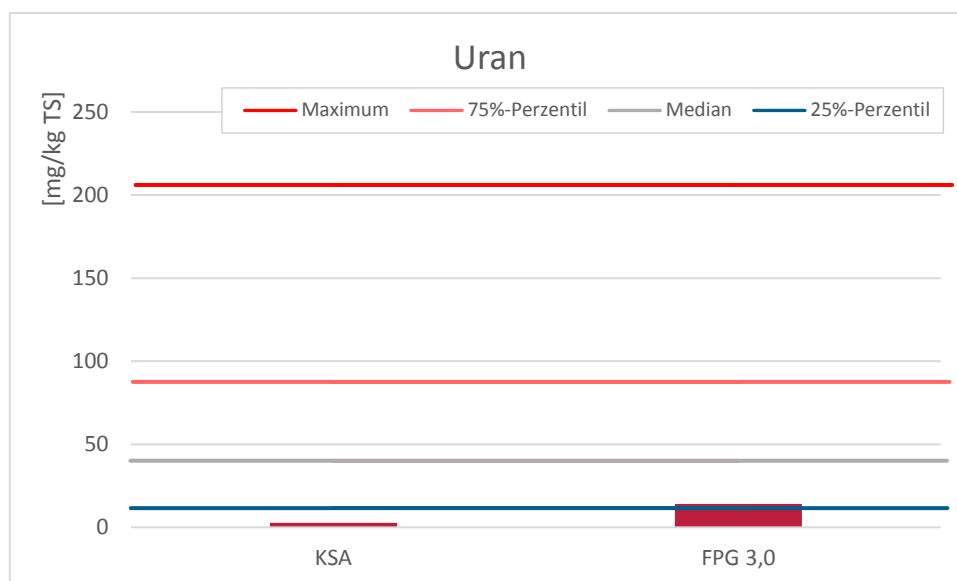


Abbildung 6-16: Urangehalt in der Trockensubstanz bei KSA und Fällprodukt im Vergleich zu Mineraldüngern bei Schnug (2012)

Es fällt zunächst auf, dass bereits die Rohasche nur geringe Mengen Uran enthält. Mit 2,5 mg U/kg TS liegt sie tiefen im Bereich der Mineraldünger. Dies bestätigt die These, dass organische Dünger – in diesem Fall der Klärschlamm als Ausgangsstoff der Rohasche – nur geringfügig uranbelastet sind. Die Urankonzentration im Fällprodukt FPG 3,0 ist zwar mit 14,0 mg U/kg TS etwas höher, der P-Recyclatdünger zählt aber immer noch zu den geringer belasteten Formen. Die Ursache für diesen U-Anstieg wird deutlich, wenn man die Urangehalte auf die darin enthaltene Phosphatkonzentration bezieht (Abbildung 6-17). Dieser P-bezogene Wert bleibt für beide Materialien gleich. Das bedeutet, dass die gestufte Fällung keinen Einfluss auf das Uran hat. Es erfolgt weder eine Abreinigung noch eine Anreicherung des Urans.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass beide Deponat P-Dünger nur geringfügig mit Uran belastet sind.

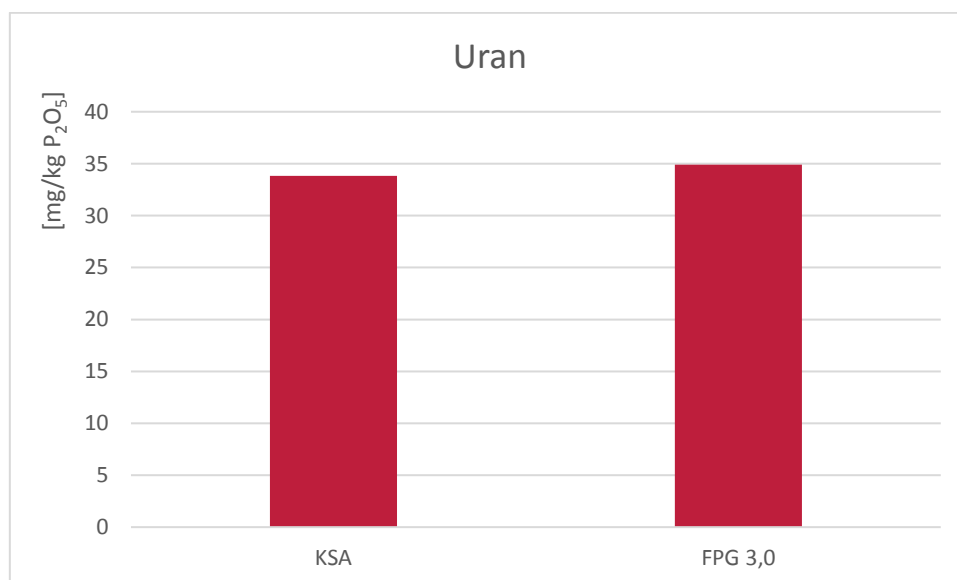


Abbildung 6-17: Urangehalt von Ausgangsmaterial und Produkt bezogen auf Phosphatgehalt

6.3 Versuche zur weiteren Aufbereitung des Phosphors mittels Ionenaustauschern

Zur Untersuchung der Aufbereitung des Phosphors mittels Ionenaustauschern wurde das Fällprodukt aus der gestuften Fällung (Kapitel 6.2) zunächst mittel schwefelsaure Lösung bei pH 1,0 wieder in Lösung gebracht. Anschließend wurde die so entstandene Stammlösung auf verschiedene Ionenaustauscherharze aufgegeben. Das Ziel war neben einer weiteren Schadstoffentfrachtung vor allem die Abtrennung von Störionen wie Calcium, Aluminium und Eisen, um die Löslichkeit des Phosphates zu erhöhen. Zum Einsatz kam der Extrakt aus der Klärschlammasche.

Beim Anionenaustausch in der Phosphoraufbereitung sollen die Phosphationen aus der Stammlösung an vorrübergehend an das Harz gebunden werden. Die Kationen bleiben in Lösung und werden auf diese Weise vom Phosphat getrennt. Durch die anschließende Regeneration des Harzes mit einer anionenhaltigen Lösung werden die Phosphationen wieder aus der Verbindung mit dem Harz verdrängt und finden sich anschließend in der weitgehend kationenfreien Regenerationslösung wieder. Im vorliegenden Fall kam eine Ionenaustauschersäule mit Lewatit S100G sowie eine 25%-NaCl-Lösung zu deren Regeneration zum Einsatz. Das Problem bei dieser Vorgehensweise ist, dass infolge des Massenwirkungsgesetzes nur ein gewisser Teil des Phosphates zurückgewonnen werden kann. Der Austausch der Anionen erfolgt durch Verdrängung der zuvor an das Harz gebundenen Ionen, so lange bis sich zwischen Lösung und Harz ein Gleichgewicht einstellt. Dies gilt sowohl für den ersten Schritt, bei dem das Phosphat an die Säule gebunden werden soll, als auch bei der anschließenden Rücklösung. Dementsprechend sind beide Schritte mit Verlusten behaftet, da zunächst nur ein Teil des gelösten Phosphates an das Harz gebunden wird und anschließend nur ein Teil des gebundenen Phosphates wieder in Lösung geht. Bei den im Rahmen dieser Studie getätigten Versuchen wurde ein Wirkungsgrad der Phosphatrückgewinnung von rund 64% bezogen auf die Stammlösung erreicht. Da bereits die Stammlösung lediglich 85% des Phosphates aus der Klärschlammasche enthielt, ergab sich ein Gesamtwirkungsgrad von 54%. Zwar böte das Verfahren weiteres Optimierungspotenzial beispielsweise durch eine Vergrößerung der Ionenaustauscherkapazität im Verhältnis zur Phosphatfracht. Der Einsatz eines Kationenaustauschers versprach jedoch mit Blick auf das Reinigungsziel bessere Erfolge, da sich hierbei nur der Wirkungsgrad des ersten Ionenaustauschs auf die Produktqualität auswirkt. Daher wurde der Ansatz mit Anionenaustauscherharzen nicht weiterverfolgt.

Die Versuche mit Kationenaustauscherharzen erfolgten nach der gleichen Vorgehensweise wie beim Anionenaustausch. Jedoch kam als Ionenaustauscherharz „Dowex 50WX4 hydrogen form“ und als Regenerationslösung 20-prozentige Schwefelsäure zum Einsatz. Das Phosphat sollte dabei in der Stammlösung verbleiben, die Kationen in der Regenerationslösung. Da die Stammlösung für einen Einsatz als Düngemittel zu sauer war, wurde sie zunächst mittels Natronlauge, bei späteren Versuchen mittels Kalilauge oder Ammoniaklösung neutralisiert. Die entstehende Lösung wurde bei 105°C eingedampft, um ein festes Produkt zu erhalten. Durch den Flüssigkeitsrückhalt der Säule geht ein Teil des aufgebrachten Phosphats verloren. Bezogen auf die Stammlösung ergibt sich ein Wirkungsgrad von rund 82%, entsprechend etwa 70% des Phosphates aus der Klärschlammasche.

Analog zu Abbildung 6-17 sind in Abbildung 6-18 die molaren Verhältnisse von Störionen zum Phosphat für KSA, FPG 3,0 (nach Kapitel 6.2) sowie von Produkten nach Kationenaustausch (KAP) bei dem verschiedenen Neutralisationsmitteln dargestellt. Schon die einfache gestufte Rückfällung führt zu einer deutlichen Störstoffentfrachtung relativ zum Phosphat. Bei den drei Produkten aus dem Kationenaustausch konnte nochmals eine deutliche Verbesserung erzielt werden.

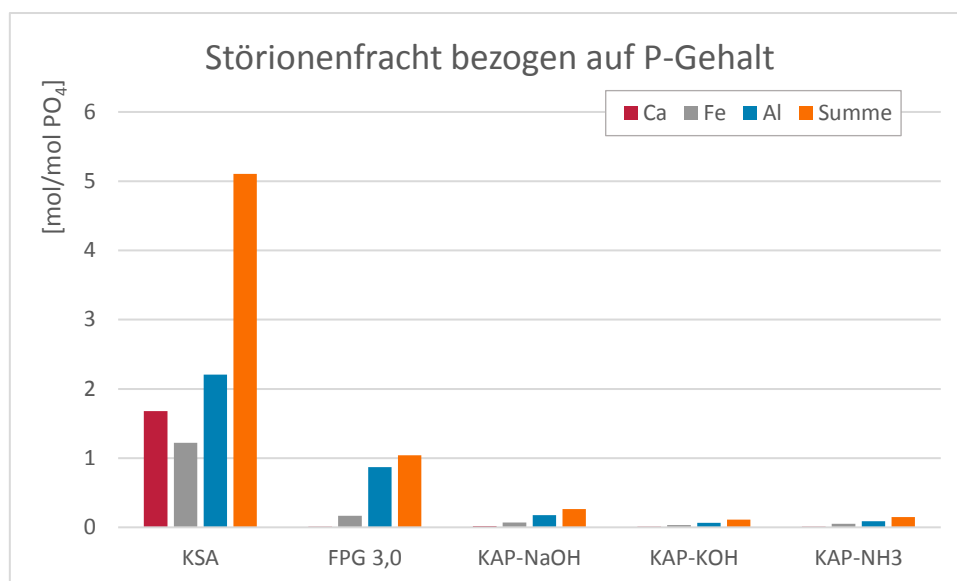


Abbildung 6-18: Molares Verhältnis von Störionen zu Phosphationen im Ausgangsmaterial, Fällprodukt, sowie den Feststoffen nach Kationenaustausch bei Neutralisation mit NaOH, KOH und NH₃.

Wie schon in Kapitel 4.6.1 beschrieben, ist das Verhältnis von Störionen zum Phosphat ein wesentlicher Faktor für die Löslichkeit und damit Pflanzenverfügbarkeit des Phosphates. In Abbildung 6-19 sind die CAL-Löslichkeiten für die verschiedenen Aufbereitungsstufen dargestellt, wobei KAP-NaOH hier stellvertretend für alle drei Produkte aus dem Kationenaustausch untersucht wurde. Da der CAL-Auszug oberhalb von pH 3,0 durchgeführt wird, folgt erwartungsgemäß keine Verbesserung der Löslichkeit bei FPG 3,0, obgleich die Störionenkonzentration deutlich geringer ist. Im Gegensatz dazu sind 2/3 des Phosphates im Produkt nach Kationenaustausch im CAL-Auszug vorhanden und können damit als pflanzenverfügbar angesehen werden. Als weiteres Vergleichsprodukt ist FPCa aufgeführt. Dieses Material entstand durch überstöchiometrische Zugabe von Calcium zu der Stammlösung, wie sie auch bei den Ionenaustauschversuchen zum Einsatz kam. Ziel war es durch Verdrängung alternativer Bindungspartner gut pflanzenverfügbare Calciumphosphate auszufällen. Wie in der Abbildung zu sehen, konnte die CAL-Löslichkeit im Vergleich zu FPG 3,0 jedoch nur in geringem Maße erhöht werden.

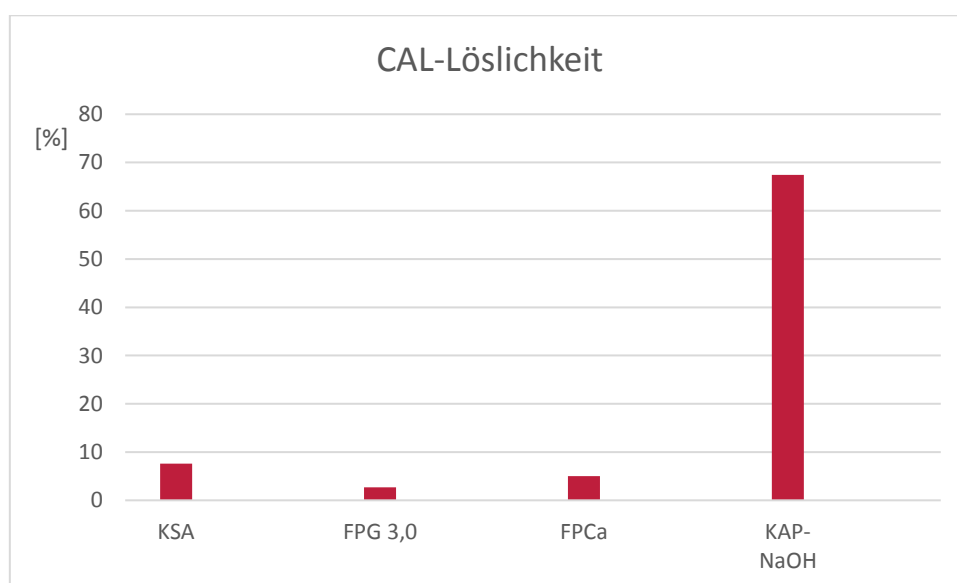


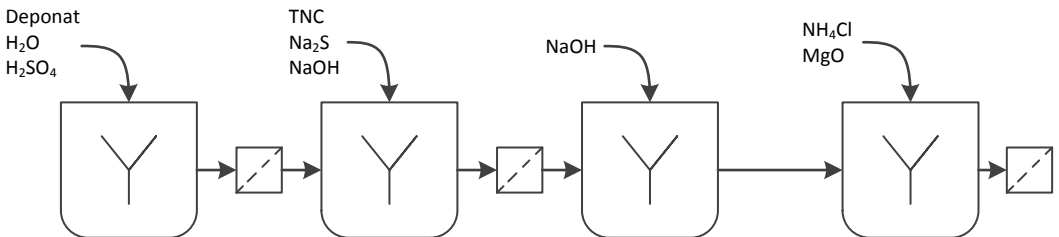
Abbildung 6-19: CAL-Löslichkeit des Phosphates im Ausgangsmaterial, Fällprodukt und im Feststoff nach Kationenaustausch

Die Konzentrationen der Schwermetalle nach DüMV wurden ebenfalls deutlich reduziert, so dass die Grenzwerte nach BioAbfV nun ebenfalls deutlich unterschritten wurden. Bei den Schadstoffen, die noch nachweisbar waren, wurden Reduktionen von teils deutlich über 90% erreicht. Allerdings lag der Phosphorgehalt im Endprodukt deutlich unter den Anforderungen an einen reinen Phosphatdünger. Eine Vermarktung als NP-Dünger bei Neutralisation scheint jedoch möglich, wobei hierzu weitere Untersuchungen notwendig wären.

6.4 Versuche zur Anwendbarkeit des Stuttgarter Verfahrens auf ausgewählte Deponate

In Anlehnung an Maier et al. 2005 wurden mit den Deponaten aus natürlich entwässertem Klärschlamm und Kalk-Eisen stabilisiertem Klärschlamm Versuche zur Anwendbarkeit des Stuttgarter Verfahrens durchgeführt. Es handelte sich hierbei um Bachansätze mit bedarfsweiser Druckfiltration zur Feststoffabscheidung. Ziel war es, mögliche verfahrenstechnische Besonderheiten bei der Anwendung des Verfahrens auf bestimmte Deponate zu identifizieren. Das zugrundeliegende Versuchsschema sowie die untersuchten Steuergrößen finden sich in Tabelle 6-1.

Tabelle 6-1: Versuchsablauf zum Stuttgarter Verfahren

Schritt	Saure Lösung		Komplexierung und Neutralisation		MAP-Fällung			
Ablauf	<div>Deponat H₂O H₂SO₄</div> 		<div>TNC Na₂S NaOH</div>		<div>NaOH</div>		<div>NH₄Cl MgO</div>	
Variablen	pH-Wert / Säure [m] Mischzeit		pH-Wert / Lauge [m] Komplexbildner [m] Fällmittel [m] Mischzeit		-		Ammonium [m] Magnesium [m] Mischzeit pH-Wert	

6.4.1 Natürlich entwässertem Klärschlamm

Für die hier beschriebenen Untersuchungen zum Stuttgarter Verfahren wurde die nicht nachträglich maschinell entwässerte Probe aus dem Schlammplatz Galp verwendet. Hierdurch sind die in Kapitel 6.1.2 beschriebenen Effekte aus der Behandlung mit Flockungshilfsmitteln ausgeschlossen worden.

Saure Lösung

Zunächst wurden die Einflüsse aus pH-Wert und Behandlungsdauer bei schwefelsaurer Laugung auf das Lösungsverhalten der für die nachfolgenden Schritte relevanten Ionen PO₄³⁻, Ca, Fe, Al und NH₄⁺ untersucht. Die Mischzeit reichte dabei von 2h 30min bis zu 5d, der pH-Wert wurde zwischen pH 1,0 und pH 2,4 variiert. Es zeigte sich, dass eine lange Mischzeit keine positiven Effekte auf die gelösten Mengen Phosphats und Ammoniums. Auch beim Eisen ließ sich bei den beschriebenen Untersuchungen kein Effekt der Mischzeit erkennen. Für diese drei Stoffe scheint dementsprechend das Maximum der Lösung bereits deutlich unterhalb von 2h 30min erreicht zu werden. Im Gegensatz dazu stiegen mit zunehmender Mischzeit auch die gelösten Mengen Aluminiums und Kalziums an, so dass bei einer verkürzten Mischzeit ein positiver Effekt auf die nachfolgenden Prozessstufen zu erwarten ist.

Kationenkomplexierung und Eisenfällung

Komplexierung und Eisenfällung erfolgten nacheinander mit einer zwischengeschalteten pH-Wertanhebung. Die jeweiligen Mischzeiten wurden zwischen 30 Minuten und 5 Tagen variiert. Zur Komplexierung von Kalzium und Aluminium wurde Tri-Natriumcitrat in molaren Verhältnissen von TNC:(Al+Ca) zwischen 1:1 und 1:5 hinzugegeben. Bei der Eisenfällung mittels Natriumsulfid wurde die Fällmittelmenge in einem Bereich zwischen 1,6:1 und 8,6:1 molaren Verhältnisses $\text{Na}_2\text{S}:\text{Fe}$ variiert. Hierbei zeigte sich, dass lange Mischzeiten sowohl bei Komplexierung als auch bei der Eisenfällung negative Auswirkungen auf das Behandlungsziel zur Folge haben. Mischzeiten von 30min reichten für gute bis sehr gute Ergebnisse aus. Für die Komplexierung reichte eine Zugabe von TNC im molaren Verhältnis TNC : (Al+Ca) von 1,1 – 1,5:1 aus. Bei einem molaren Verhältnis $\text{Na}_2\text{S}:\text{Fe}$ von 2:1 wurden 70 – 74%; bei 3:1 rund 90% der gelösten Fe-Ionen ausgefällt. Eine weitere Steigerung der Fällmittelzugabe brachte keine signifikante weitere Steigerung des Fällergebnisses.

MAP-Fällung

Bei der MAP-Fällung als letzten Prozessschritt wurden der pH-Wert, die Zugabe von Ammoniumchlorid und die Mischzeit variiert. Stöchiometrisch weist MAP ein molares Verhältnis Magnesium:Ammonium:Phosphat von 1:1:1 auf. Da eine teilweise Komplexierung des Magnesiums durch den vorhergehenden Schritt jedoch nicht auszuschließen ist und um eine möglichst vollständige Ausfällung des Phosphates als MAP zu erreichen, war in der Regel eine überstöchiometrische Zugabe von MgO und NH_4Cl erforderlich. Der jeweilige pH-Wert wurde ebenfalls mittels der Zugabe von MgO (basisch) und NH_4Cl (sauer) eingestellt.

Tabelle 6-2: Phosphat, Ammonium, Aluminium und Eisenkonzentrationen sowie das P : N-Verhältnis verschiedener Produkte aus der MAP-Fällung im Vergleich mit dem eingestellten pH-Wert und der Mischzeit

Versuch	pH [-]	Mischzeit	$\text{PO}_4\text{-P}$ [mg/g TS]	$\text{NH}_4\text{-N}$ [mg/g TS]	Al [mg/g TS]	P:N [g/g]
4	9,7	4d	45,1	0,3	43,9	139
5	10,0	4d	35,7	0,3	53,3	137
6	9,7	4d	71,9	0,2	49,6	451
7	9,2	1d	94,3	0,1	22,0	1670
8	10,5	1d	16,8	0,1	63,6	191
9	9,7	1d	76,8	0,1	24,8	1223
A	9,2	2h	124,2	47,3	0,1	2,63
B	9,2	2h	103,7	43,9	1,3	2,36

Bei MAP liegen Phosphat und Ammonium in einem Massenverhältnis von $\text{PO}_4\text{-P}:\text{NH}_4\text{-N}$ von 2,21:1,0 vor. Dieser Idealfall ist bei der Fällung aus Mehrstoffgemischen, wie der vorliegenden Lösung, kaum zu erreichen. Der Wert eignet sich jedoch für eine Abschätzung der Produktqualität, so ist nur bei einer Annäherung an den genannten Idealfall mit einer quantitativen Ausfällung von MAP zu rechnen. Bei den Ergebnissen in Tabelle 6-2 ist dies nur bei den Versuchen A und B der Fall. Gleichzeitig weist das Fällprodukt bei diesen Versuchen nur geringe Aluminiumkonzentrationen auf. Im Unterschied zu den vorhergehenden, wurden bei diesen beiden Versuchen deutlich höhere Ammoniummengen hinzugegeben. So betrug das angestrebte molare Verhältnis $\text{NH}_4:\text{PO}_4$ bei den Versuchen 4-9 1:1, bei Versuch A 7:1 und bei Versuch B 9:1. Die Ursachen der deutlich besseren Ergebnisse liegen in der überstöchiometrischen Zugabe von Ammonium aber auch der deutlich verkürzten Mischzeit.

6.4.2 Kalk-Eisen-stabilisierter Klärschlamm

Das Deponat musste vor der eigentlichen Behandlung zunächst mittels Sieben und Mörsern homogenisiert werden. Zudem wurden Störstoffe wie Steine, Kunststoffe und Pflanzenreste entfernt.

Saure Lösung

Bei den Untersuchungen zur sauren Lösung wurde ein starkes Aufschäumen beobachtet. Dies lässt sich auf die Reaktion von Calciumcarbonat und Schwefelsäure zu Wasser, Kohlendioxid und Gips zurückführen. Der Vorgang musste jeweils mehrfach unterbrochen werden, um ein Übersäumen des Rührgefäßes zu verhindern. Im großtechnischen Maßstab müsste neben der Schaumbildung unter Umständen die Wärmeentwicklung der exothermen Reaktion berücksichtigt werden. Im Laborversuch erwies sich diese als unproblematisch.

Es konnte festgestellt werden, dass nach etwa 10min das Maximum der Phosphatlösung erreicht ist. Gleichzeitig waren zu diesem Zeitpunkt lediglich zwei Drittel des Eisens und die Hälfte des Calciums in Lösung. Im Vergleich mit dem Zustand nach 20min. Durch Berücksichtigung dieses Effektes wird Einsparpotenziale bei den nachfolgenden Prozessschritten erschlossen.

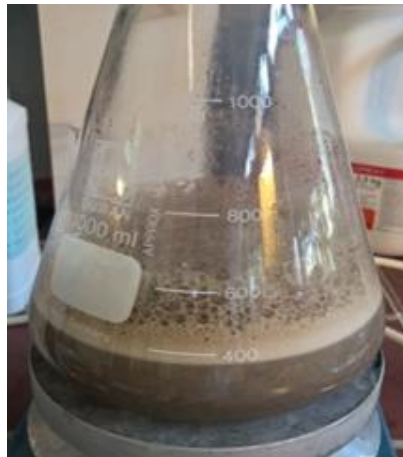


Abbildung 6-20: Schaumbildung infolge CO_2 -Freisetzung beim schwefelsauren Aufschluss von KSke

Kationenkomplexierung und Eisenfällung

Hinsichtlich der Komplexierung gab es, im Gegensatz zu obigen Versuchen mit KSnat, Hinweise, auf einen positiven Effekt einer längeren Mischzeit von mindestens 6 h vor der Eisensulfidfällung. Bei kürzeren Mischzeiten, wurden im Zuge der Sulfidfällung auch Aluminium, Calcium und Phosphat ausgefällt, ein Teil des Eisens blieb in Lösung. Ebenso wie bei KSnat konnte das Eisen mit der Sulfidfällung nicht vollständig entfernt werden, allerdings wurden teilweise bis zu 99% des gelösten Eisens ausgefällt.

MAP-Fällung

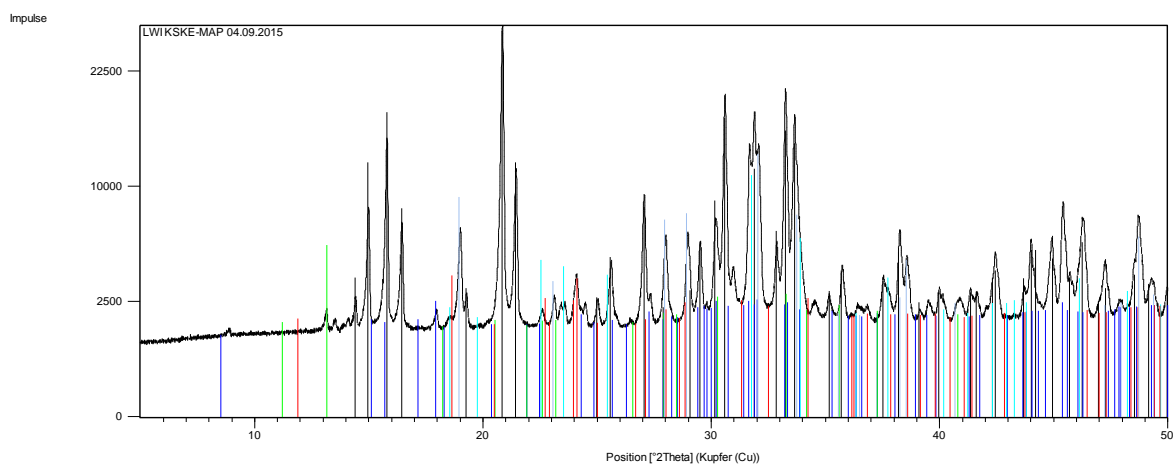


Abbildung 6-21: XRD-Scan des Produktes aus der MAP-Fällung von KSke

Durch leicht überstöchiometrische Zugabe von Magnesiumoxid und Ammoniumchlorid konnten bei der MAP-Fällung 75% bis 90% des gelösten Phosphates zurückgewonnen werden. Das Massenverhältnis von Magnesium zu Phosphat im Endprodukt betrug 0,84:1 gegenüber idealen 0,79:1. Es war daher davon auszugehen, dass neben MAP auch andere Magnesiumverbindungen ausgefallen waren. Diese Annahme deckt sich mit den Ergebnissen einer Kristallstrukturanalyse des Fällproduktes mittels Röntgendiffraktometrie, welche in Abbildung 6-21 dargestellt sind. Die zugehörige Reflexliste wies die in Tabelle 6-3 aufgeführten Mineralien auf. Wie zu sehen ist, waren in dem Endprodukt neben Struvit tatsächlich mehrere weitere Magnesium- und Ammoniumverbindungen enthalten.

Tabelle 6-3: Nachgewiesene Kristalle in Fällprodukt aus KSke nach Stuttgarter Verfahren

Kristall	Zusammensetzung
Struvit	$\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Pentahydrat (Allenit)	$\text{MgSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Sodium Sulfat	Na_2SO_4
Magnesiumphosphat	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4) \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$
Ammoniumhydrogensulfat	NH_4HSO_4
Thenardit	Na_2SO_4

6.4.3 Rückschlüsse

Beim Vergleich der Ergebnisse beider Deponate untereinander, zeigt sich, dass die Verwendung eines Materials, wie es im Klärschlammplatz Galp vorgefunden wurde, relativ unproblematisch ist. Die Laborversuche lieferten Ergebnisse, die mit jenen von Maier et al. 2005 vergleichbar sind. Das Material ist vergleichsweise homogen und im nasschemischen Aufschluss unproblematisch. Die Betriebsmittelverbräuche waren im Vergleich zu frischem Klärschlamm teilweise erhöht. Die hier besprochenen Versuche stellen jedoch lediglich eine Annäherung an die Anwendung des Verfahrens auf dieses Edukt dar, so dass hinsichtlich des Betriebsmittelverbrauchs weitere Optimierungspotenziale zu erwarten sind. Bei dem kalk-eisenstabilisierten Material zeigten sich größere Probleme in der Anwendung. Zu allererst wären die Probleme beim schwefelsauren Aufschluss infolge des hohen Carbonatgehalts zu nennen. Ein weiteres Problem besteht in der Inhomogenität des Werkstoffes, der im Versuch ständige Anpassungen des Prozesses, vor allem in Bezug auf die Betriebsmittelgabe, notwendig machte. Es wäre zu klären, ob bei Anwendung im halbtechnischen oder technischen Maßstab infolge der größeren Menge behandelten Materials eine bessere Homogenisierung möglich ist.

Abschließende Aussagen ob Materialien aus dem Rückbau von Deponien für eine Phosphatrückgewinnung mittels des Stuttgarter Verfahrens geeignet sind, lassen sich aus den gewonnenen Erkenntnissen nicht ableiten. Diese Frage ist für jedes Rückbauprojekt individuell zu klären. Hierfür wird folgende Herangehensweise empfohlen:

1. Bestimmung des Kalkgehaltes nach DIN 18129

Der Kalk- beziehungsweise Carbonatgehalt gibt Hinweise auf eventuelle Probleme während der sauren Lösung. Exemplarisch sind in Abbildung 6-22 die Kalkgehalte aller in dieser Studie untersuchten Deponate dargestellt. Im Versuch verhielten sich KSA und KSnat stets unproblematisch. Ab 5% ist jedoch mit dem Auftreten der genannten Probleme zu rechnen.

2. Homogenität des Materials

Neben einer qualitativen Bewertung des Materials nach Augenschein, ist es notwendig eine größere Zahl von Stichproben zu nehmen und auf die zentralen Größen Phos-

phat-, Eisen-, Aluminium-, Calcium-, Magnesium- und Ammoniumgehalt zu untersuchen. Die Stichproben sollten an mehreren Stellen des Deponiekörpers und aus unterschiedlichen Tiefen genommen werden. Bei großen Schwankungen ist zu prüfen, ob durch geeignete Maßnahmen wie einer größeren Probenmenge, zerkleinern, mischen et cetera die Homogenität des Materials verbessert werden kann.

3. Saure Rücklösung

Mit dem homogenisierten Material sollten Versuche zur Rücklösung durchgeführt werden. Hierbei sollten in einem pH-Wertbereich von 1,0 bis 2,5 zunächst die Auswirkungen von pH-Wert/Säuremenge und nachfolgend der Mischzeit auf die Rücklösung der unter Punkt 2 genannten Stoffgrößen untersucht werden. Auf diese Weise können Ansatzpunkte für eine Optimierung dieses Prozessschrittes identifiziert werden.

4. Komplexierung

Die Komplexierung sollte als eigenständiger Prozessschritt mit zeitlichem Abstand zur anschließenden Eisenfällung erfolgen, um die Ausfällung von Calcium- und Aluminiumphosphaten infolge der notwendigen pH-Wertanhebung zu vermeiden. Ausgehend vom stöchiometrischen Bedarf, welcher sich aus der folgenden Gleichung ergibt, sollte der Prozessschritt durch schrittweises Erhöhen der TNC-Gabe und Variation der Mischzeit optimiert werden.

$$K_{TNC} = K_{Ca} \cdot 4,635 + K_{Al} \cdot 7,009 \quad \text{Gl 6.1}$$

Mit:

K_{TNC}	erforderliche Tri-Natriumcitrat-Konzentration
K_{Ca}	Calciumkonzentration in der Lösung
K_{Al}	Aluminiumkonzentration in der Lösung

In der vorstehenden Gleichung wird von einem stöchiometrischen Bedarf von 1 mol TNC pro mol Störionen ausgegangen. In der Praxis wurden sehr gute Ergebnisse bei der 1,5-fachen Menge TNC erzielt. Maier et al. (2005) erzielten mit einer 1 bis 1,1-fachen TNC-Gabe gute Ergebnisse. Die Komplexierung ist ein kritischer Schritt, da eine Unterdosierung des TNC zur ungewollten Ausfällung von Phosphat vor der MAP-Fällung und damit zu Verlusten führt. Andererseits stört eine zu hohe TNC Gabe die Eisen- und die MAP-Fällung, wodurch die Produktqualität negativ beeinflusst wird. Nach der MAP-Fällung sollten die Al- und die Ca-Konzentration in der Lösung möglichst denen nach dem sauren Aufschluss entsprechen. Magnesium und Phosphat sollten idealer Weise vollständig aus der Lösung entfernt werden.

5. FeS-Fällung

Für die sulfidische Eisenfällung sollte eine kurze Mischzeit angestrebt werden, in der Regel verlaufen die Reaktionen schnell ab und sind bereits nach wenigen Minuten abgeschlossen. Bei längeren Mischzeiten reagieren die Sulfide mit Sauerstoff und die Metallionen gehen sukzessive wieder in Lösung. 30 Minuten sollten nicht überschritten werden. Der pH-Wert sollte im Bereich zwischen 7,5 und 7,8 eingestellt werden. Das optimale Massenverhältnis $\text{Na}_2\text{S}:\text{Fe}$ kann durch Variation zwischen 2,10 und 3,00 [g/g] ermittelt werden. Das gelöste Eisen sollte durch diesen Schritt möglichst vollständig entfernt werden.

6. MAP-Fällung

Stöchiometrisch bedarf es einem molaren Verhältnis $\text{Mg}:\text{NH}_4:\text{PO}_4$ von 1:1:1, um bei einem pH-Wert von 9,2 MAP auszufällen. Die Erfahrungen haben gezeigt, dass eine Überdosierung von Magnesium bis zum 2-fachen des stöchiometrischen Bedarfs notwendig sein kann. Auch beim Ammonium wirkte sich eine Überdosierung vorteilhaft aus. Lange Mischzeiten führen zu erhöhten Aluminium und Calcium-Konzentrationen und sollten daher vermieden werden.

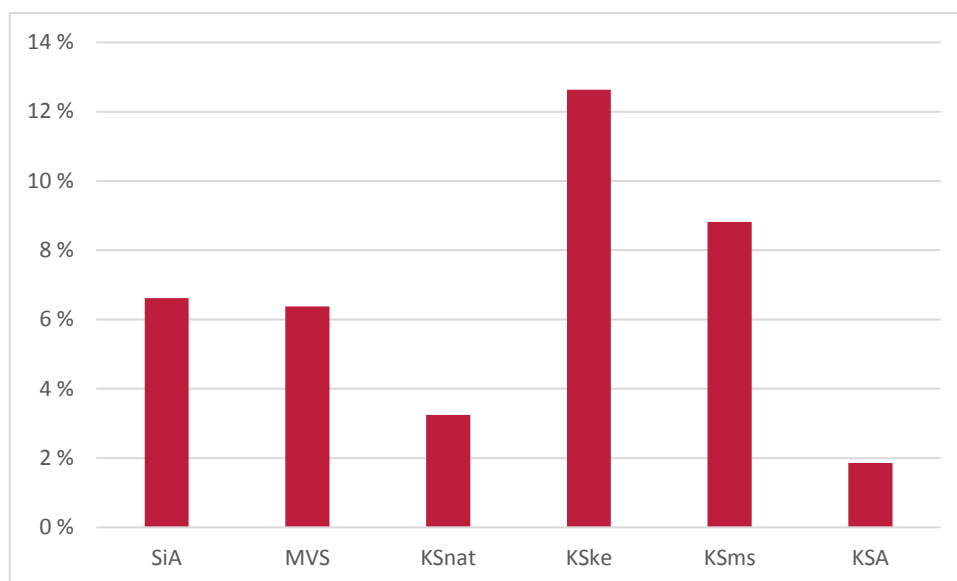


Abbildung 6-22: Kalkgehalt der untersuchten Deponate

Wenn anhand des hier grob skizzierten Versuchsprogramms ein optimierter Verfahrensablauf entwickelt wurde, ist auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse zu prüfen, ob eine Anwendung des Verfahrens technisch, ökonomisch und ökologisch sinnvoll ist.

6.5 Agronomische Bewertung

Im Rahmen des Projektes wurden verschiedene Produkte aus der nasschemischen Aufbereitung von Klärschlammasche durch das Julius-Kühn-Institut unterzogen. Methodik und Ergebnisse werden an dieser Stelle kurz zusammengefasst. Die ausführliche Beschreibung findet sich im Endbericht zum Forschungsvorhaben „Phosphatrückgewinnung aus Deponien und Alt-ablagerungen“, welcher dem MKULNV des Landes Nordrhein-Westfalen vorgelegt wurde und im Laufe des Jahres 2017 veröffentlicht werden soll.

6.5.1 Methodik

Die Agronomische Bewertung gliederte sich in zwei Schritte. Zunächst wurden die untersuchten Materialien einer Elementaranalytik sowie verschiedenen Versuchen zur Phosphorlöslichkeit unterzogen.

Tabelle 6-4: Im Rahmen der agronomischen Bewertung untersuchte Materialien

Material	Beschreibung
KSA-GP	Klärschlammasche aus der Großprobe als Ausgangsmaterial
FPG-3,0	Fällprodukt aus gestufter Rückfällung gemäß Kap. 6.2
FPCa	Fällprodukt aus überstöchiometrischer Ca-gabe nach schwefelsaurer Lösung
KAP	Aufbereitung mittel Kationentauscher gemäß Kap. 6.3
SSP	Single-Superphosphat
DAP	Di-Ammoniumphosphat

In Tabelle 6-4 sind die untersuchten Materialien zusammengestellt. Es handelt sich um drei aus Klärschlammasche gewonnene Recyclate – das Ausgangsmaterial sowie zwei handelsübliche Phosphatdünger. Der Vergleich mit dem Ausgangsmaterial dient der Bewertung des

Aufbereitungsverfahrens, der Gegenüberstellung mit marktgängigen Düngern gibt Aufschlüsse in Bezug auf die generelle Eignung als Düngemittel. Vereinfachend werden die Materialien aus Tabelle 6-4 nachfolgend als Düngemittel bezeichnet.

Die Elementaranalytik erfolgte im Falle der Düngemittel nach Königswasseraufschluss bei Pflanzenteilen nach Mikrowellenaufschluss mit $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$. Zum Einsatz kamen verschiedene ICP-Verfahren in Abhängigkeit von der zu erwartenden Konzentration.

Die Phosphorlöslichkeit wurde nach den EU-Methoden 3.1.1 (Mineralsäureaufschluss), 3.1.4 (neutrales Ammoniumcitrat) sowie VDLUFA II 4.1.7 (Wasser). Die P-Bestimmung erfolgte jeweils mittel Spektralphotometer und Molybdän-Blau-Verfahren welches auch den Standarttest von Hach-Lange entspricht, die sonst im Rahmen der Arbeit zum Einsatz kamen.

Die tatsächliche Pflanzenverfügbarkeit wurde anhand eines modifizierten Neubauversuchs nach Neubauer und Schneider (1923) und Neubauer (1931) untersucht. Hierzu wurden jeweils 100 Roggenkörner (Sommerroggen „Arantes“, gebeizt; Keimfähigkeit 93%) in Polystyrolgefäße mit phosphatfreiem, reinen Quarzsand eingebracht. In jedes Pflanzgefäß wurde eine feste P-Gabe eingebracht. Hierbei kamen drei Varianten zum Einsatz:

10 mg P/Gefäß	Magervariante
20 mg P/Gefäß	Optimalvariante
40 mg P/Gefäß	Luxusvariante

Darüber hinaus erfolgte eine Aufdüngung mit N, K, Ca, Mg, S und Mikronährstoffe auf Optimalversorgung. Die Versorgung mit Nährstoffen war in allen Pflanzgefäßen identisch. Zum Vergleich wurde eine weitere Versuchsreihe ohne Phosphatgabe als sogenannter Null-Versuch durchgeführt. Auch hier erfolgte die gleiche Versorgung mit den sonstigen Nährstoffen und Mikronährstoffen.

Bei dem nagewandten Verfahren handelt es sich um einen Erschöpfungsversuch, das bedeutet, dass nach der ersten Düngung bei Versuchsbeginn keine weitere Nährstoffgabe erfolgt. Die Pflanzen wurden bis zum Auftreten von Mangelsymptomen weiter kultiviert.

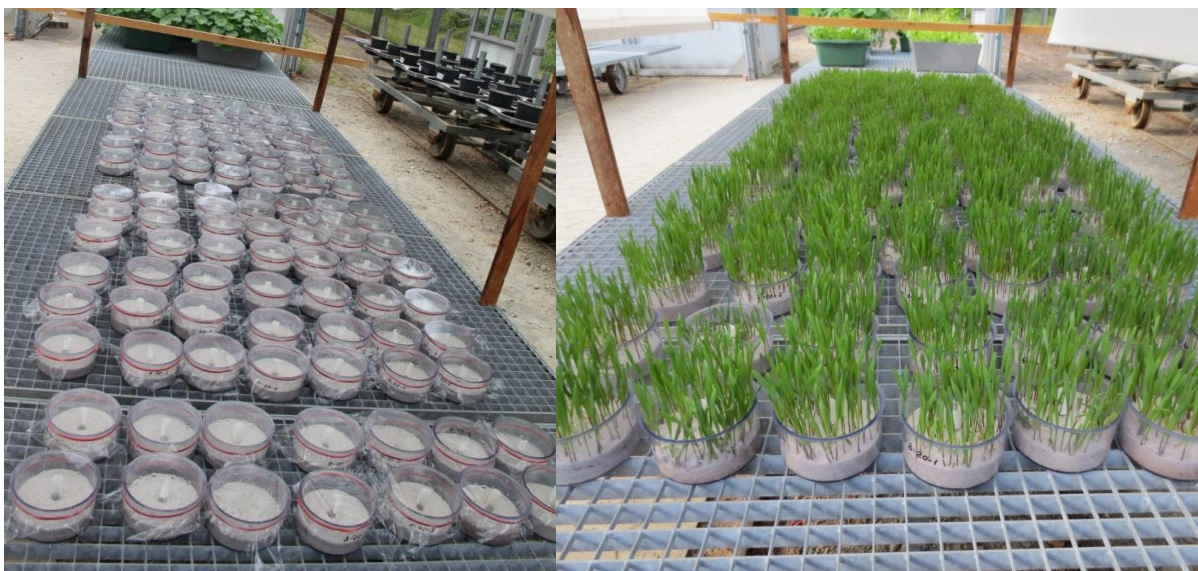


Abbildung 6-23: Neubauversuch am Tag des Ansetzens (l.) und nach 8 Tagen Wachstum (r.) Quelle: JKI

6.5.2 Ergebnisse

Erwartungsgemäß zeigte die Klärschlammmasche nur eine geringe Phosphatlöslichkeit, sowohl in Wasser als auch in Ammoniumcitrat. Durch die Aufbereitung mittels gestufter Rückfällung

oder Calciumfällung wird die Löslichkeit in Ammoniumcitrat deutlich erhöht, die Wasserlöslichkeit bleibt auf einem niedrigen Niveau um 1%. Durch die Aufbereitung im Kationentauscher wird auch die Wasserlöslichkeit deutlich erhöht und erreicht Werte, die mit SSP vergleichbar sind.

In der Elementaranalyse zeigte FPG-3,0 in Bezug auf Schwermetalle in einigen Fällen vergleichbare oder niedrigere Schadstoffbelastungen wie die marktüblichen Düngemittel. Die Mehrzahl der Werte war jedoch deutlich erhöht. Insbesondere die bereits in Kap. 6.2 beschriebene Aufkonzentrierung von Aluminium ist kritisch, da das Element in hohen Konzentrationen pflanzentoxisch wirkt. Die Fällung mit Calcium führte zu einer deutlichen Verringerung der Schwermetallkonzentrationen, wobei dies zum Teil auf Verdünnungseffekte zurückzuführen ist, welche durch den entsprechenden Mehrbedarf bei der Düngung aufgewogen werden. Eine weitere, deutliche Verbesserung hinsichtlich der Schwermetalle erfolgte durch die Behandlung im Kationentauscher, wobei hierdurch auch einige Nährstoffe und Spurenelemente entfernt wurden. KAP zeigt in der Mehrzahl der Werte niedrigere Schadstoffkonzentrationen als die marktüblichen Vergleichsdünger.

Im modifizierten Neubauversuch zeigten Alle untersuchten Düngemittel eine deutliche Ertragssteigerung von 10-20% gegenüber dem Nullversuch. In der Magervariante übertraf KAP die marktüblichen Vergleichsdünger, fiel jedoch mit zunehmender P-Düngung zurück und führte in der Luxusvariante mit 40 mg P/Gefäß zu Mindererträgen gegenüber dem Nullversuch. Dies ist vermutlich auf toxische Effekte infolge einer hohen Na-Belastung zurückzuführen. Diese rührt von der Neutralisation des Kationentauschers mit Natronlauge her. In weiteren Untersuchungen zu diesem Verfahren sollte daher auf andere Neutralisierungsmittel zurückgegriffen werden.

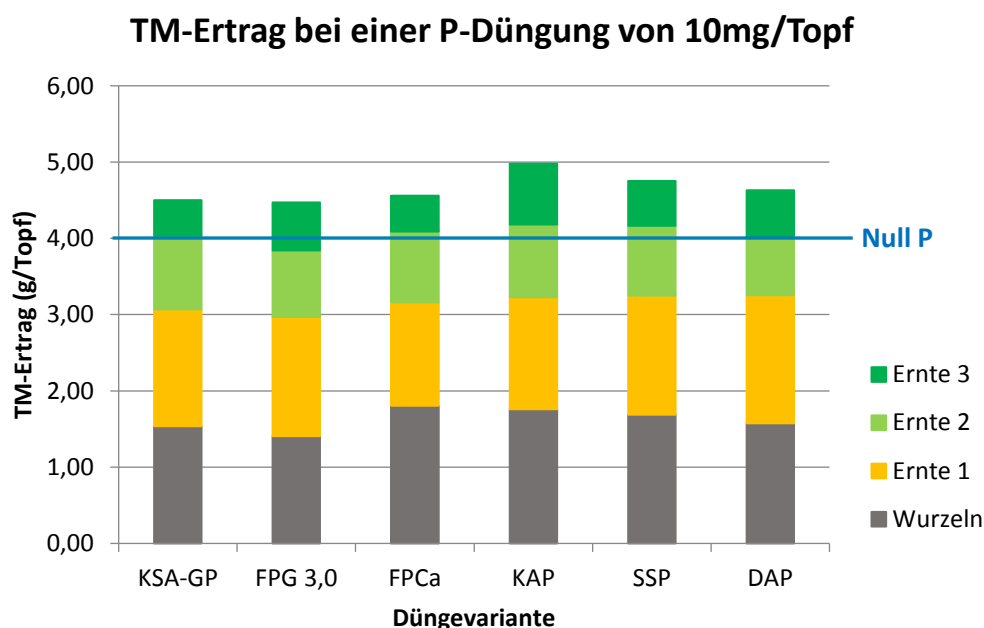


Abbildung 6-24: Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetations-versuch bei P-Stufe 10;
Quelle: JKI

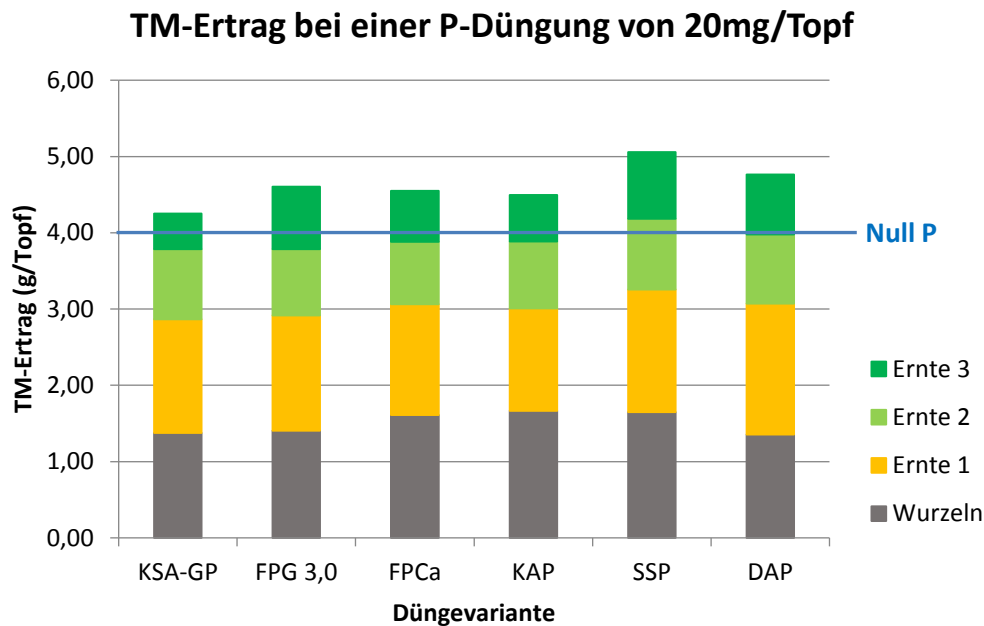


Abbildung 6-25: Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetations-versuch bei P-Stufe 20;
Quelle: JKI

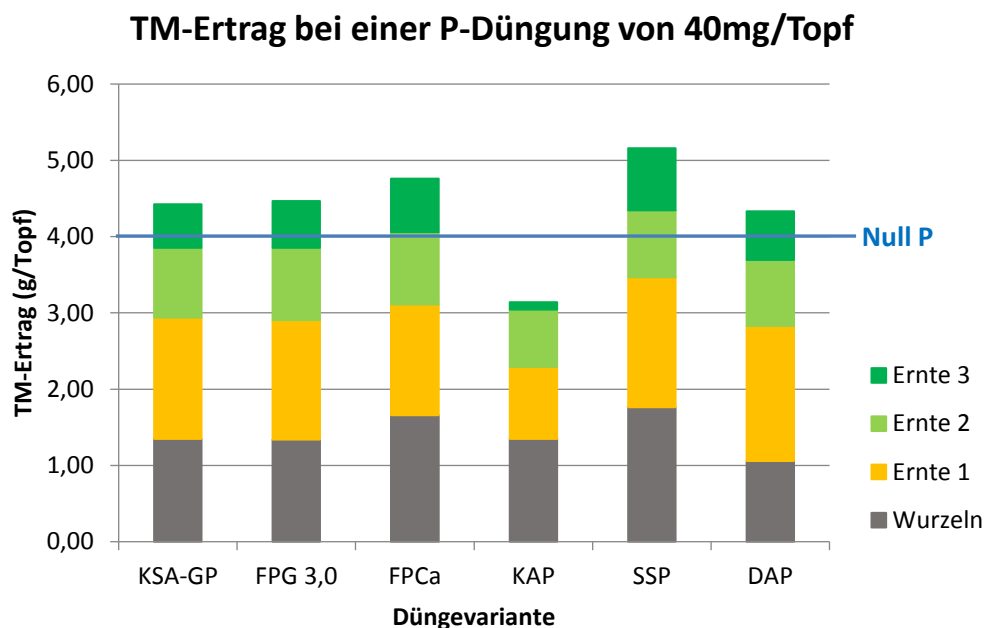


Abbildung 6-26: Trockenmasseerträge der verschiedenen Varianten im Vegetations-versuch bei P-Stufe 40;
Quelle: JKI

Hinsichtlich der Netto-P-Aufnahme durch die Pflanzen zeigten sich deutliche Unterschiede zwischen den Untersuchten Düngemitteln. Hier konnte lediglich KAP vergleichbare Werte wie die marktüblichen P-Dünger erreichen, solange die erwähnten Toxizitätseffekte nicht griffen.

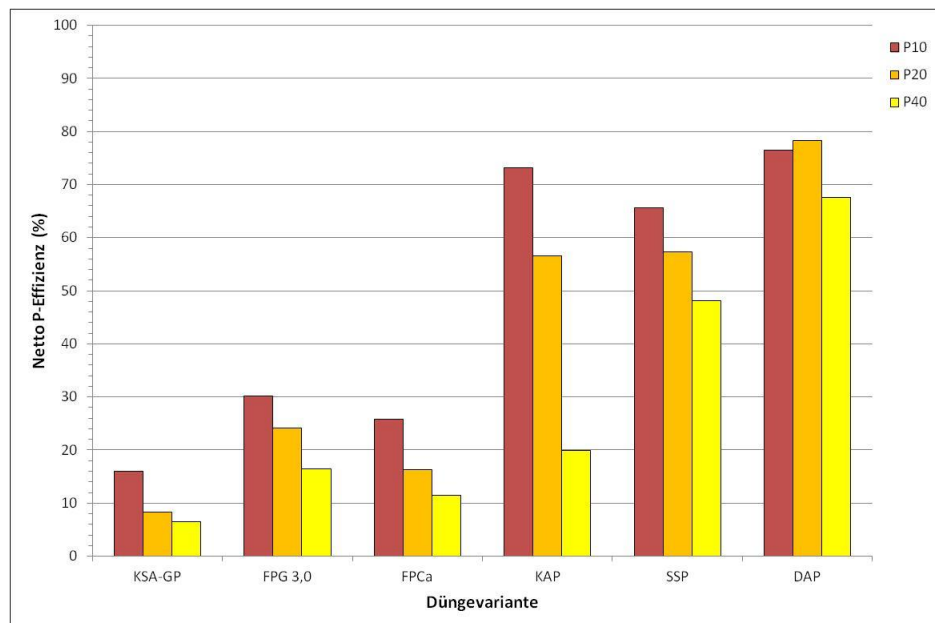


Abbildung 6-27: P-Effizienz der verschiedenen Varianten im Vegetationsversuch; Quelle: JKI

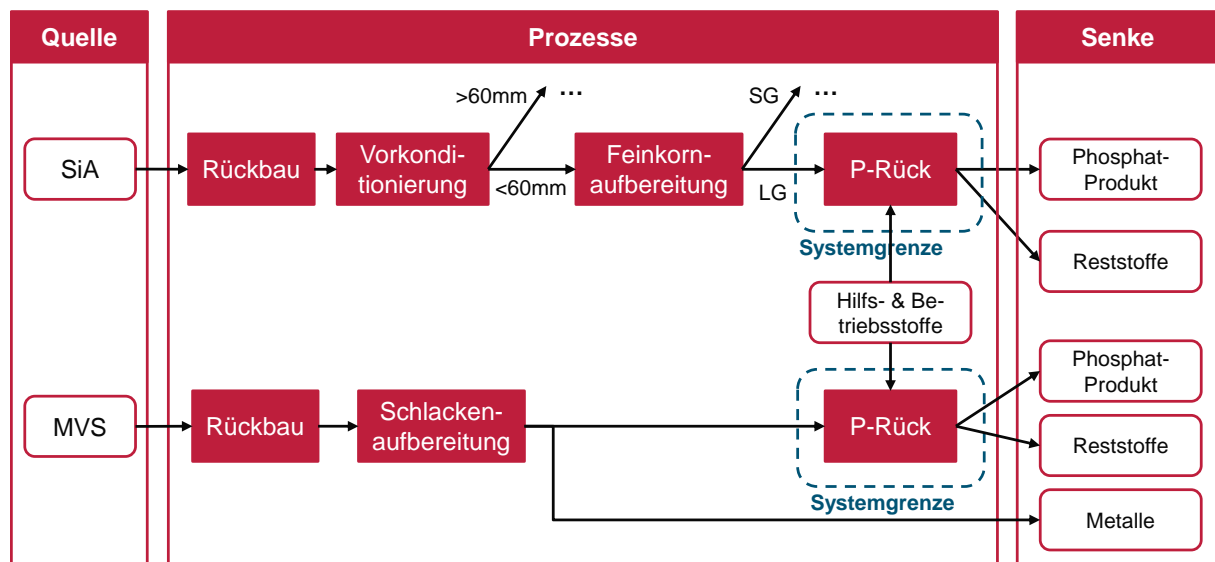
Mit Blick auf die vorstehenden Ergebnisse ist festzuhalten, dass diese aus Gefäßversuchen mit lediglich einer einzigen Kulturart stammen. Dementsprechend wären für eine abschließende Bewertung der Düngewirkung weitere Versuche mit unterschiedlichen Kulturen an mehreren Standorten notwendig. Insbesondere die unabdingbaren Feldversuche benötigen jedoch einen erheblichen Zeit- und Materialaufwand der über den Rahmen der vorliegenden Studie hinausgegangen wäre. Überdies handelt es sich bei den untersuchten Materialien nicht um zugelassene Düngemittel, so dass Feldversuche nicht ohne weiteres möglich sind. Dennoch lassen sich erste Hinweise auf die Phosphatwirkung ableiten. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die gestufte Fällung die Schwermetallbelastung gegenüber der Klärschlammasche deutlich verringert und gleichzeitig die Ammoniumcitratlöslichkeit des Phosphates stark erhöht. Durch eine weitere Behandlung mit einem Kationentauscher wird eine P-Effizienz erreicht, die mit marktüblichen Phosphatdüngern vergleichbar ist.

7 Ökologische Betrachtung und stoffstrombasierte ökonomische Bewertung

Ausgehend von der Charakterisierung der Deponate und den Untersuchungen zur nasschemischen Aufbereitung wurden eine ökobilanzielle Betrachtung durch das Institut für Energie und Umweltforschung IFEU in Heidelberg und eine stoffstrombasierte ökonomische Bewertung durch das Institut für Automobilwirtschaft (AIP) der TU-Braunschweig durchgeführt. Die wichtigsten Grundlagen und Ergebnisse sind im Folgenden kurz zusammengefasst. Die vollständigen Ausführungen finden sich wie auch bei der agronomischen Bewertung im Endbericht des übergeordneten Forschungsvorhabens (Heußner, et al. 2017).

7.1 Methodik

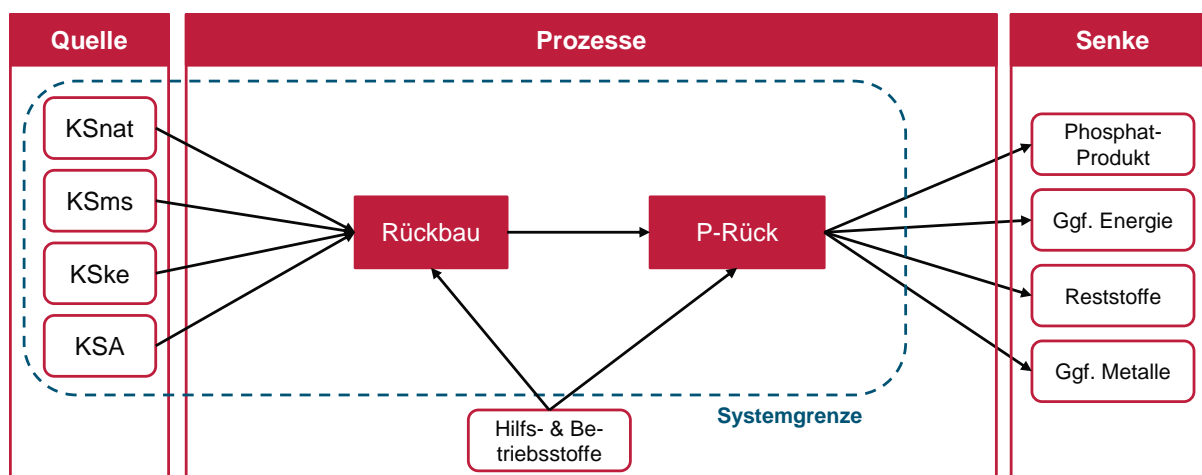
Zu Beginn der Bewertung wurden zunächst verschiedene Szenarien zu Rückbau und Behandlung der verschiedenen Deponate entwickelt. Hierbei waren einerseits die jeweiligen Systemgrenzen der Bewertung festzulegen, andererseits wurden für die verschiedenen Deponate geeignete Verfahren zur Phosphorrückgewinnung ausgewählt.



SiA: Siedlungsabfall | MVS: Müllverbrennungsschlacken | SG: Schwergut | LG: Leichtgut | P-Rück: Phosphatrückgewinnungsverfahren

Abbildung 7-1: Eng gefasste Systemgrenze für Phosphatrückgewinnung aus Siedlungsabfall und Müllverbrennungsschlacken; Quelle: AIP

Bei Siedlungsabfällen, Müllverbrennungsschlacke und –asche wurde davon ausgegangen, dass die Phosphorrückgewinnung lediglich ein sekundäres Ziel des Deponierückbaus darstellt. Dementsprechend wurden die zugehörigen Lasten und Gutschriften dem rückgewonnenen Phosphor allenfalls zum Teil zugeschlagen. Bei SiA wurde eine Phosphorrückgewinnung aus der Feinfraktion angenommen, bei MVS wurde die Phosphorrückgewinnung der Metallrückgewinnung nachgeschaltet. Bei den Klärschlämmen und Klärschlammaschen wurde davon ausgegangen, dass der Rückbau primär zum Zwecke der Phosphorrückgewinnung erfolgt, dementsprechend wurden alle Lasten und Gutschriften diesem Ziel zugerechnet.



KSnat: Klärschlamm, natürlich entwässert | KSms: Klärschlamm, mineralisch stabilisiert | KSke: Klärschlamm, kalk-eisen-stabilisiert | KSA: Klärschlamm-Asche | P-Rück: Phosphatrückgewinnungsverfahren

Abbildung 7-2: Weit gefasste Systemgrenze für Phosphatrückgewinnung aus Klärschlamm und Klärschlamm-Asche; Quelle: AIP

Für die Rückgewinnung des Phosphates aus den verschiedenen Deponaten wurden verschiedene Verfahren bilanziert. In Tabelle 7-1 sind die untersuchten Kombinationen von Deponaten und Rückgewinnungsverfahren zusammengefasst.

Tabelle 7-1: Zuordnung Materialien zu Behandlungsverfahren – 10 Szenarien zur Phosphatrückgewinnung; Quelle: AIP; überarbeitet

Materialien	Stuttgarter Verfahren	Mephrec	Pasch	AshDec
Siedlungsabfalldeponat (SiA)	X	X		
Müllverbrennungsschlacke (MVS)			X	X
KS aus KS-Deponien (KSnat)	X	X		
KS, kalk-eisen-stabilisiert (KSke)		X		
KS, mineralisch stabilisiert (KSms)		X		
KS-Asche			X	X

Die ökologische Betrachtung erfolgte in Form eines Life Cycle Assessments (LCA) gemäß DIN ISO 14040 ff. mit 1 kg P als funktioneller Einheit. Dieser funktionellen werden einerseits die Lasten für Produktion und Entsorgung andererseits Gutschriften für Lasten aus der Produktion von Referenzprodukten wie zum Beispiel Düngemitteln zugeschlagen. Die Szenarien wurden hinsichtlich der Wirkkategorien *Ressourcenbeanspruchung*, *Treibhauseffekt*, *Versauerung*, *Eutrophierung*, *Humantoxizität* und *Bodenschutz* untersucht. Für Lasten und Gutschriften außerhalb der Systemgrenzen wurde eine ökonomische Allokation durchgeführt. Das bedeutet, Lasten und Gutschriften die mehreren funktionellen Einheiten wie 1 kg P und 1 kg Fe zuzuordnen sind, werden den betreffenden funktionellen Einheiten entsprechend ihrer ökonomischen Wertigkeit zugeschlagen. Neben den vorstehenden Untersuchungen flossen Daten aus BMBF (2016) hinsichtlich der Aufbereitung des Siedlungsabfalls sowie IFEU-interne Datensätze in Bezug auf die thermische Behandlung in die Bewertung ein. Daten zum Herstellungsaufwand von Primärdünger entstammen Patyk und Reinhardt (1996), wobei der Ansatz 1 kg P aus Primärdünger durch 1 kg P aus Rezyklat zu ersetzen eine Vereinfachung darstellt (vergleiche Kap. 6.5.2). Darüber hinaus erforderten fehlende Erfahrungen in der Behandlung der betrachteten Deponate mit Phosphorrückgewinnungstechnologien zu Abschätzungen und Vereinfachungen, die die Qualität der Ergebnisse beeinflussten.

Die stoffstrombasierte ökonomische Bewertung erfolgte auf Basis der VDI-Richtlinie 3800 Teil C (Ermittlung der Aufwendungen für betrieblichen Umweltschutz). Eine Übersicht der berücksichtigten Ein- und Auszahlungen findet sich in Tabelle 7-2.

Tabelle 7-2: Entscheidungsrelevante ökonomische Größen; Quelle: AIP

Fixe Größen	Variable Größen
Investitionen / einmalige Auszahlungen	Prozessbedingte Auszahlungen
<ul style="list-style-type: none"> • Maschinen, Anlagen, Gebäude, Grundstücke, Installation, ... • <i>Rückbauplanung und Vorbereitung (historische Erkundung, Probebohrungen, Genehmigungen, ...)</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Reparatur, Wartung, Instandhaltung (teilweise) • Führungs- und Betriebspersonal • <i>Nachsorge von noch nicht zurückgebauten Deponieabschnitten</i>
Investitionsabhängige Auszahlungen	Stoffstrombedingte Ein- und Auszahlungen
<ul style="list-style-type: none"> • Reparatur, Wartung, Instandhaltung (teilweise) • Versicherung, Steuern • Overhead (Gemeinkostenanteile, z.B. Verwaltung) 	<ul style="list-style-type: none"> • Verkauf von Produkten (inkl. Energie) • Entsorgung von Reststoffen • Transport und Lagerung von Materialien
Liquidationsein- und -auszahlungen	
<ul style="list-style-type: none"> • <i>Auszahlungen für Rückbau von Anlagen und Infrastruktur zur Stilllegung & Nachsorge</i> • Einzahlungen durch Restwert von Maschinen und Anlagen • <i>Ggf. Einzahlungen durch Verkauf freigewordener Fläche</i> • <i>Ggf. Einzahlungen durch Verkauf neu gewonnenen Deponievolumens (abzüglich Auszahlungen für die Nachsorge der verbleibenden Reststoffe)</i> 	<ul style="list-style-type: none"> • Zukauf von Hilfs- und Betriebsstoffen

Für die Kalkulation wurde davon ausgegangen, dass die Anlagen zur Aufbereitung des Deponates jeweils zu Beginn der Maßnahme erworben und zum Abschluss des Vorhabens liquidiert würden. Die Berechnungen basieren auf den Deponievolumina der untersuchten Standorte. Da die Effizienz einer Maßnahme stets auch von deren Umfang abhängig ist, können kleinere oder größere Deponien zu höheren beziehungsweise niedrigeren spezifischen Kosten und Erlösen führen. Der Bilanzierung für eine Rückbaumaßnahme wurden jeweils die Einzahlungen einer alternativ notwendigen Deponienachsorge oder eine anderweitige Materialverwertung gegenübergestellt. Um den langen Planungszeiträumen und damit möglichen Schwankungen in Bezug auf Preise und Nachfrage von Produkten und Betriebsmitteln zu begegnen, wurden dynamische Methoden der Investitionsrechnung angewandt. Nähere Informationen hierzu finden sich in BMBF (2016), Götze (2014) sowie Breuer (2012).

Ähnlich wie bei der ökobilanziellen Betrachtung wurde abschließend eine Break-Even-Analyse unter Bezug aller relevanten Ein- und Auszahlungen auf den Phosphorgehalt des fertigen Düngers.

7.2 Ergebnisse

Ogleich die Lasten für Rückbau und Aufbereitung nur in geringen Umfang dem Phosphat zugeschlagen wurden, zeigt das Siedlungsabfalldeponat in der Ökobilanz in allen Wirkkategorien hohe Lasten unabhängig von der Behandlungsart. Ähnliches gilt für Müllverbrennungsschlacke und -asche. Hinsichtlich des natürlich entwässerten Klärschlamms erweist sich der hohe Quecksilbergehalt bei Anwendung des Stuttgarter Verfahrens als problematisch. Dies folgt aus der thermischen Entsorgung der festen Rückstände. Da hierfür der aktuelle Verbrennungsmix in Deutschland angesetzt wurde, entfallen 52,7% der Reststoffe auf eine Mitverbrennung in Kohlekraft- und Zementwerken. Da diese infolge der niedrigeren Belastung der

Regelbrennstoffe meist einen schlechteren Quecksilberrückhalt als MVA oder Monoverbrennungsanlagen aufweisen, gehen große Mengen des Quecksilbers über den Abgaspfad in die Umwelt ein. Diesem Effekt könnte durch eine Beschränkung auf MVA und Monoverbrennungsanlagen entgegengewirkt werden. Positiv ist in der Mehrzahl der Szenarien die Reduktion des Cadmиеintrags in den Boden gegenüber der Verwendung von Primärdünger.

Tabelle 7-3: Normierte Werte für die Wirkungskategorien in Einwohnerdurchschnittswerten (EDWs), bezogen auf eine Schonung der Phosphatressourcen in Höhe von 100.000 EDW; dunkelgrün: größte Einsparungen; dunkelrot bis schwarz: größte Lasten; Quelle: IFEU

Einheit: EDWs	KSnat Mephrec	KSnat Stuttgart	KSA Pasch	KSA Ashdec	KSms Mephrec	KSke Mephrec	SiA Mephrec	SiA Stuttgart	MVS Pasch	MVS Ashdec
Fossile Ressourcen	229	344	218	174	1.080	528	8.947	16.782	1.596	1.893
Treibhauseffekt	406	139	284	191	1.669	780	11.976	12.265	1.942	2.035
Versauerung	0	707	164	303	198	58	2.612	13.864	1.694	4.056
Eutrophierung, terr.	154	238	89	79	423	239	2.493	4.133	746	1.116
Quecksilber (luftseitig)	13.497	126.024	9.085	4.508	4.835	2.388	-4.026	73.550	47.760	106.135
Cd in Boden	-20.624	-16.646	-18.902	2.540	-19.567	-20.643	-19.799	-19.497	-15.488	575.646
Pb in Boden	55.640	63.557	7.426	297.844	78.578	22.261	369.850	6.342	38.325	13.414.870

Insgesamt sieht das IFEU in der Mehrzahl der Szenarien positive Effekte hinsichtlich des Ressourcenschutzes, bei gleichzeitig überschaubaren Umweltlasten. Dies gilt jedoch nicht für Siedlungsabfälle und nur eingeschränkt für MVS. Bei Letzteren ist ein niedriger Quecksilber- und Schadstoffgehalt unabdingbar.

In der stoffstrombasierten ökonomischen Bewertung zeigt der Rückbau inklusive Aufbereitung und Verwertung des Phosphors stets schlechtere Ergebnisse als die Deponienachsorge beziehungsweise eine alternative Materialverwertung. Der Kapitalwert der Maßnahme bleibt bei allen Szenarien im negativen Bereich. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen beispielhaft die Bilanzen der betrachteten Szenarien für verschiedene Deponate. Für jedes Rückbauszenario ist jeweils ein gestapelter Balken für die Ein- und Auszahlungen sowie ein Balken für den resultierenden Kapitalwert dargestellt. Dem gegenüber steht jeweils der Kapitalwert für die alternative Materialverwertung bei SiA und MVS beziehungsweise die Deponienachsorge bei den sonstigen Deponaten.

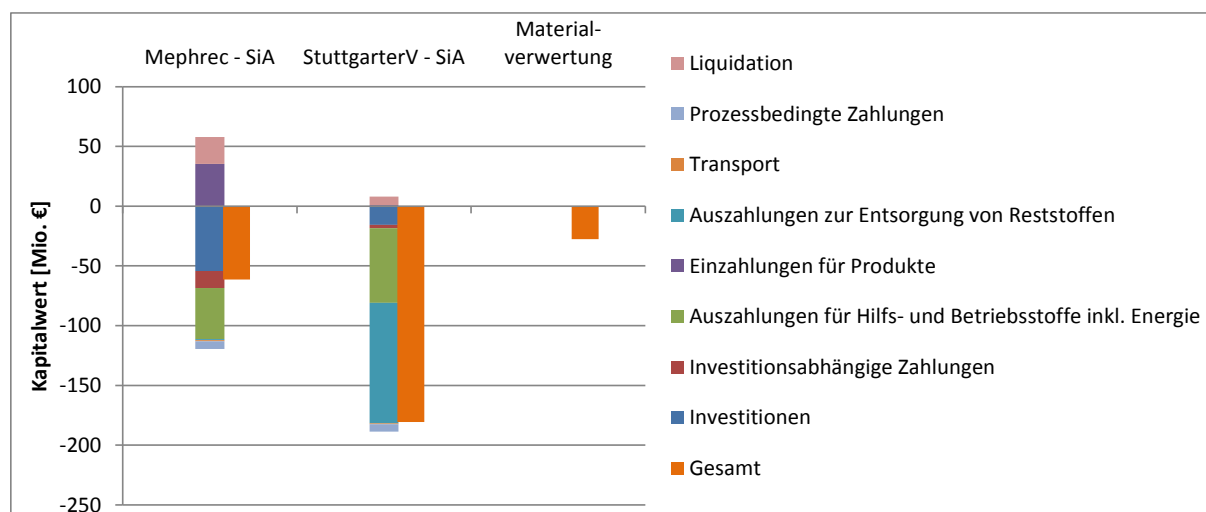


Abbildung 7-3: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus dem Leichtgut < 60 mm (Siedlungsabfall); Quelle: AIP

Bei Betrachtung der Aufbereitung von SiA (Abbildung 7-3) und MVS (Abbildung 7-4) fällt weiterhin auf, dass die Bilanz für die Phosphorrückgewinnung bei MVS trotz deutlich höherer Phosphorkonzentrationen eher schlechter ausfällt als beim SiA.

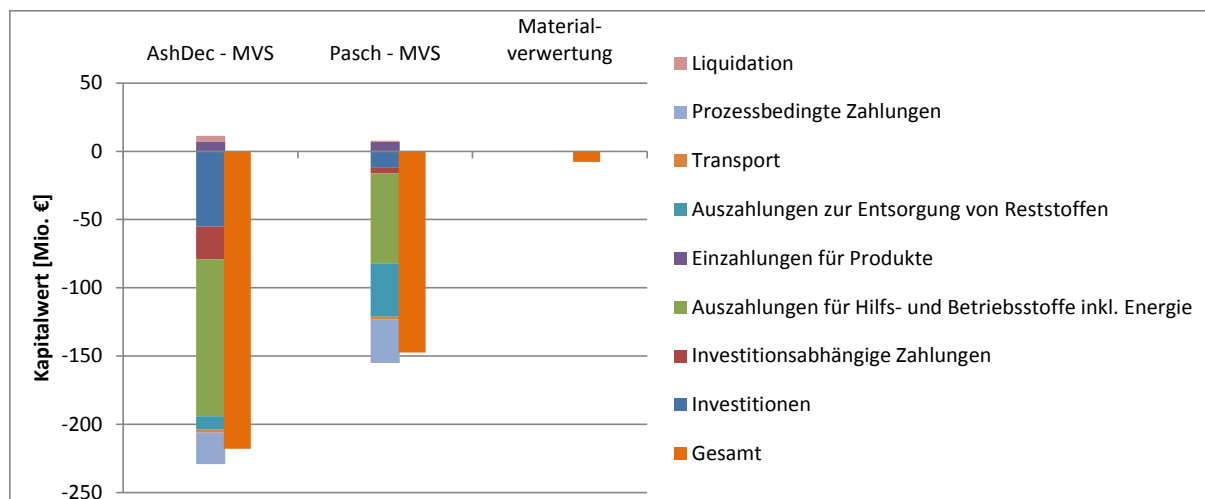


Abbildung 7-4: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus Müllverbrennungsschlacken; Quelle: AIP

Der natürlich entwässerte Klärschlamm ist stofflich am ehesten mit dem Material vergleichbar, für das die betrachteten Aufbereitungsverfahren entwickelt wurde und für welche die Hersteller beziehungsweise Entwickler positive Kapitalerträge angeben. Dennoch ist die Deponienachsorge auch in diesem Fall die wirtschaftlichere Alternative.

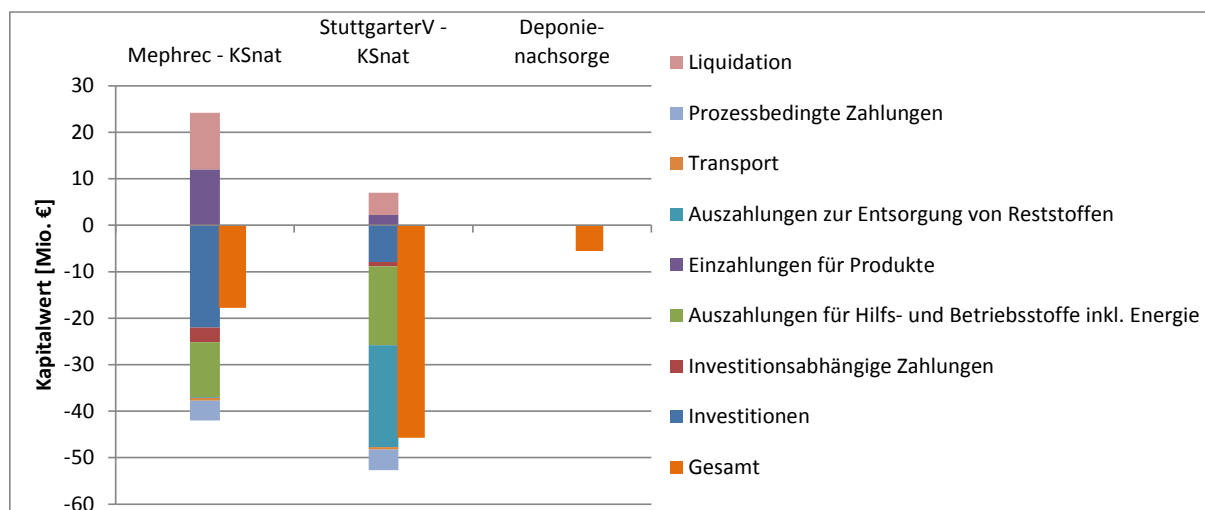


Abbildung 7-5: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus natürlich entwässertem Klärschlamm; Quelle: AIP

Wie der Fall Schlammplatz Galp zeigt kommt es gelegentlich vor, dass ein Schlammplatz aus anderen Gründen zurückgebaut werden. In diesem Fall wären die Auszahlungen für Rückbau und Transport nicht allein der Phosphorrückgewinnung zuzurechnen. Aus diesem Grund hat das AIP in zwei weiteren Szenarien diesen Fall der direkten Entsorgung des Deponates gegenübergestellt. Wie in Abbildung 7-6 zu erkennen fällt dabei die thermische Aufbereitung mittels Mephrec günstiger als die direkte Entsorgung des Deponates. Die im Vergleich schlechtere Bilanz für das Stuttgarter Verfahren ist in großen Teilen auf die Kosten für die Entsorgung der Abfälle aus der nasschemischen Aufbereitung zurückzuführen. Durch eine optimierte Prozessführung wäre hier ein erhebliches Potenzial zur Kostensenkung vorhanden.

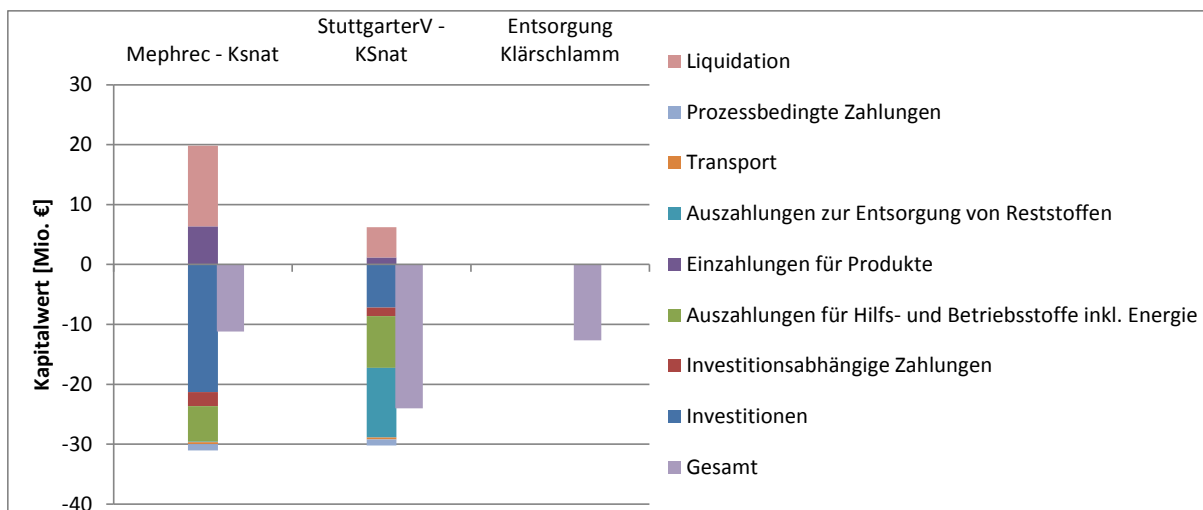


Abbildung 7-6: Wirtschaftlichkeit der Phosphatrückgewinnung aus natürlich entwässertem Klärschlamm aus dem Altschlammplatz Galp

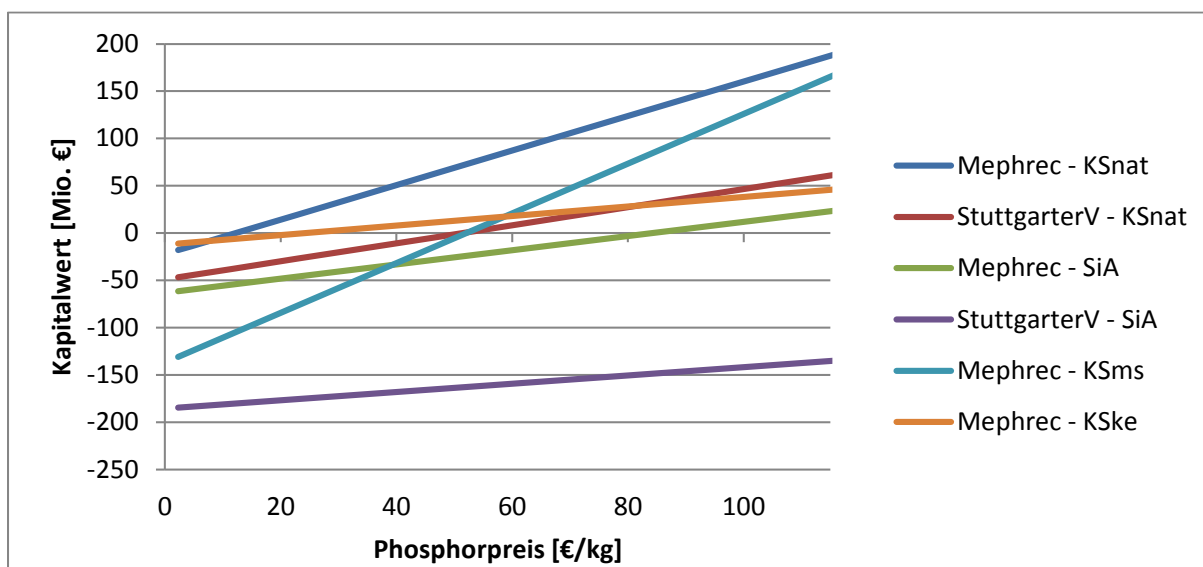


Abbildung 7-7: Break-Even-Analyse der Klärschlamm- und Siedlungsabfallszenarien

In Abbildung 7-7 und Abbildung 7-8 sind die Break-Even-Analysen der betrachteten Szenarien in Bezug auf den Phosphatpreis dargestellt. Wie zu sehen ist, kann bei einer Steigerung des Phosphorpreises auf etwa 10 €/kg sowohl bei KSnat (Mephrec) als auch bei KSA (beide Verfahren) mit einem wirtschaftlichen Rückbau zum Zwecke der Phosphorrückgewinnung gerechnet werden. Dies entspräche einer Preissteigerung um etwa 300%, bei ansonsten gleichen Bedingungen, was im Vergleich zu den anderen Szenarien und mit Blick auf die Preisschwankungen der vergangenen Jahre, noch einigermaßen realistisch erscheint.

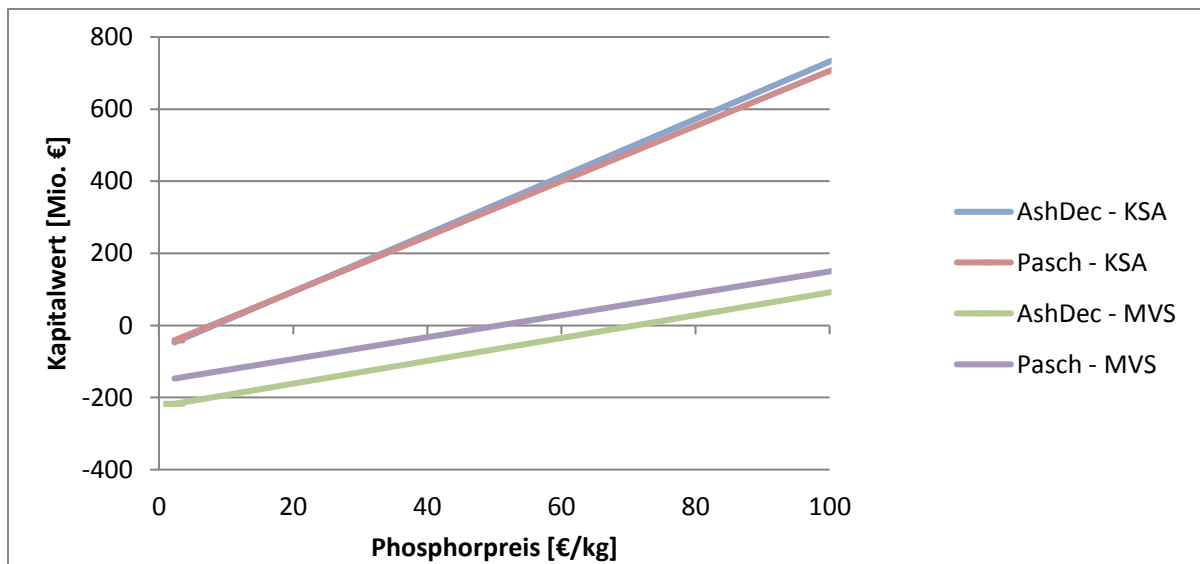


Abbildung 7-8: Break-Even-Analyse der Klärschlammaschen und MV-Schlackenszenarien

8 Bewertung von Deponien und Altablagerungen als Phosphorressourcen

Eingangs dieses Berichtes wurde die Relevanz des Rohstoffes Phosphor dargelegt und die einhergehende Notwendigkeit der Erschließung sekundärer Ressourcen herausgearbeitet. Dabei wurde die Frage aufgeworfen, inwieweit die Rückgewinnung von Phosphor aus Deponien und anderen anthropogenen Lagerstätten Bestandteil einer nachhaltigen Phosphorstrategie sein kann und sein sollte. Um diese Fragen zu beantworten waren im Rahmen der vorliegenden Studie Qualität und Quantität dieser Ressourcen zu erfassen, deren technische Verfügbarkeit zu untersuchen und auf Basis der gewonnenen Erkenntnisse das System „Phosphorrückgewinnung durch Landfill Mining“ ökologisch wie auch ökonomisch zu bewerten.

Hinsichtlich der Quantität der Ressourcen wird das Phosphorinventar in nordrhein-westfälischen Deponien auf rund 83.000 Mg P geschätzt. Dies entspricht einem Fünftel der Minimal-schätzung für die Bundesrepublik aus Kapitel 2.2.2. Hiervon entfallen etwa 11.000 – 12.000 Mg P auf die als höherwertig zu bewertenden, reinen Klärschlamm-lagerstätten. Dies beinhaltet sowohl Lagerstätten von Deponaten der Qualität KS_{nat} als auch solche deren Deponate eher der Qualität von KS_{ke} beziehungsweise KS_{ms} nahekommen. Qualitativ sind die untersuchten Deponate mit entsprechenden Frischabfällen vergleichbar, wobei KS_{ke} und KS_{ms} einen Sonderfall darstellen, da der jeweilige Klärschlamm vor der Ablagerung beziehungsweise im Zuge der Umlagerung mit mineralischen Zuschlägen vermengt wurde. Diese Materialien sind daher nicht ohne weiteres mit frischem Klärschlamm zu vergleichen. Der Phosphorgehalt bei KS_{nat} liegt mit gemessenen 3,5% in der Trockensubstanz leicht oberhalb der Literaturwerte für Überschuss- und Faulschlamm (Franke et al. 2011). KS_{ke} und KS_{ms} mit 0,8 bis 1,5% Phosphorgehalt in der Trockensubstanz sind in diesem Punkt mit Klärschlämmen aus Anlagen ohne simultane Phosphatfällung vergleichbar. Jedoch beeinträchtigen die mineralischen Zuschlagstoffe, insbesondere hohe Calciumcarbonatgehalte die nasschemische Aufbereitung.

Unabhängig von einer eventuellen Einlagerung von Klärschlämmen oder Klärschlamm-aschen erscheint der Rückbau von Siedlungsabfalldeponien zur Phosphorgewinnung bei gegenwärtigem Stand der Technik weder ökonomisch noch ökologisch sinnvoll. Ähnliches gilt für MVS-Deponien.

Im Ergebnis ist festzustellen, dass die geringen Phosphorpotenziale in Klärschlammdeponien und Altschlammplätzen in Nordrhein-Westfalen zusammen mit der schlechten technischen Verfügbarkeit von Phosphor aus anderen Deponaten eine Reichweite von etwa einem halben Jahr ergeben. Dies lässt ein umfassendes, landesweites Programm zur Phosphorrückgewinnung aus Deponien kaum sinnvoll erscheinen.

Sollten durch einen steigenden Phosphatpreis oder Verbesserungen beim Stand der Technik auch phosphorärmere Rohstoffe ökonomisch und ökologisch sinnvoll verwertet werden können, ergäbe sich eine statische Reichweite aus anthropogenen Ablagerungen von etwa 3 bis 5 Jahren bei ausschließlich landwirtschaftlicher Nutzung. Auch dies rechtfertigt sicherlich kein breit angelegtes Landfill Mining mit dem Ziel, möglichst den gesamten Phosphorbedarf aus diesen Ressourcen zu bedienen. Eine solche Zielsetzung wäre jedoch auch kaum sinnvoll. Und dies aus mehreren Gründen:

- Es fallen weiterhin Rückstände aus der Abwasserbehandlung an, deren Verwertung dem Landfill Mining vorzuziehen sind.
- Dem Rückbau einer Deponie sind logistische und ökonomische Grenzen gesetzt. So wird bei einer Deponie, wie der am Standort Pohlschen Heide, von einer Zeitspanne von etwa 10 Jahren für den vollständigen Rückbau ausgegangen (BMBF, 2016).

- Da für die Behandlung des Deponats Kapazitäten geschaffen werden müssen, wäre ein zeitgleicher Abbau aller Ressourcen nicht sinnvoll. Werden einzelne Lagerstätten nacheinander abgebaut, so können die geschaffenen Kapazitäten und somit die notwendigen Investitionen langfristiger und folglich effizienter genutzt werden.

Hierzu ein Beispiel: Bei Vollausbau der Phosphatrückgewinnung aus Abwasser ergibt sich nach Montag et al. (2014) eine Versorgungslücke von rund 70.000 Mg P/a in der Bundesrepublik allein in Bezug auf den landwirtschaftlichen Bedarf. Soll diese zu 100% aus Deponien und Klärschlammplätzen gedeckt werden, so entspräche dies einer theoretischen, statischen Laufzeit dieser Ressourcen von 4 bis 7 Jahren. Eine Reduktion der notwendigen jährlichen Importe um 10% wäre für einen Zeitraum von 40 bis 70 Jahren möglich. Hierzu müssten jedoch auch diejenigen Deponate verwertet werden, für deren sinnvolle Verwertung deutlich Verbesserungen beim Stand der Technik notwendig sind. Es ist davon auszugehen, dass diese Entwicklungen auch deutliche Fortschritte bei der Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser mit sich brächten. Diese und auch Effizienzsteigerungen beim Einsatz von Phosphat in der Landwirtschaft hätten nochmals signifikante Auswirkungen auf die theoretische, statische Laufzeit der Anthropogenen Lagerstätten.

Bis dahin sind aus abfallwirtschaftlicher Sicht drei Maßnahmen im Hinblick auf eine nachhaltige Phosphatstrategie sinnvoll:

1. Ausbau und Optimierung der Sammlung und Kompostierung von Bio- und Grünabfällen sowie der möglichst sortenreinen Erfassung Phosphatreicher Abfälle wie Tiermehlen um den weiteren Eintrag in Deponien oder anderweitige Verluste soweit möglich zu vermeiden;
2. Einzelfallprüfung der P-Rückgewinnung bei Rückbaumaßnahmen von Klärschlammplätzen und Klärschlammdeponien, sowie die Monoverbrennung und Zwischenlagerung der resultierenden Asche bei Rückbau ohne direkte Phosphorrückgewinnung analog zur geplanten Novelle der AbfKlärV;
3. Mittelfristig: Vollausbau der P-Rückgewinnung aus Abwasser.

Die Einzelfallprüfung empfehlen auch Montag et al. (2015). Gestützt wird diese Empfehlung durch die Erkenntnis, dass bei einigen Lagerstätten, im Zuge eines notwendigen Rückbaus die zusätzliche Phosphatrückgewinnung bereits jetzt ökonomisch sinnvoll ist (siehe ökonomischen Bewertung des Beispiels Galp). Auch ökologisch erscheint der Abbau solcher Lagerstätten begrüßenswert. Neben einer verbindlichen Prüfung der Phosphatrückgewinnung bei geplantem Rückbau von Deponien mit einem hohen Klärschlammgehalt, sollte daher erwogen werden, unter bestimmten Voraussetzungen Rückbau und Renaturierung von Klärschlamm Lagerstätten bei einhergehender Phosphorrückgewinnung finanziell zu unterstützen. Eine solche Förderung wäre jedoch am ökologischen oder sozialen Mehrwert der jeweiligen Maßnahme, jenseits der Phosphorrückgewinnung, auszurichten.

Ergänzend ist anzumerken, dass eventuell mögliche Synergieeffekte durch Nutzung einer bestehenden Verwertungsanlage in den obigen Szenarien nicht berücksichtigt wurden. Dies ist nicht zuletzt dem Umstand geschuldet, dass derzeit mit der Existenz einer solchen Anlage in der Nähe der Lagerstätte nicht zu rechnen ist. Da im Zuge der Novellierung der Klärschlammverordnung ein Ausbau der Behandlungskapazitäten in diesem Bereich zu erwarten ist, wäre bei künftigen Rückbaumaßnahmen zu prüfen, ob in nahegelegenen Behandlungsanlagen freie Kapazitäten zur Mitbehandlung des rückgebauten Deponates zur Verfügung stehen und ob die Deponate zum Einsatz in diesen Anlagen geeignet sind.

8.1 Anwendbarkeit der organischen Abfallströme in herkömmlichen Behandlungsverfahren

Wie bereits erwähnt, sind die rückgebauten Materialien nicht ohne weiteres mit den Inputstoffen aktueller Phosphorrückgewinnungsverfahren vergleichbar. Es ist daher notwendig, die Eignung des gewählten Verfahren zur Anwendung auf das Deponat zu prüfen. Als Anhaltspunkt für die Auswahl eines geeigneten Verfahrens, werden im vorliegenden Kapitel daher die untersuchten Deponate den Anforderungen verschiedener Verfahren zur Klärschlammbehandlung gegenübergestellt.

Tabelle 8-1: Bewertung der organikreichen Deponate hinsichtlich der technischen Eignung zum Einsatz in verschiedenen Rückgewinnungsverfahren

Verfahren	SiA	KSnat	KSke	KSms
Nasschemische Verfahren				
Stuttgarter Verfahren	-	+	o	-
AirPrex	-	-	-	-
Kemira/KEMICOND	-	-	-	-
PRISA	-	-	-	-
CSH-Verfahren/P-ROC	-	-	-	-
Thermische Verfahren				
Mephrec	o	+	+	o
ATZ-Eisenbadreaktor	o	+	o	o
LOPROX	-	-	-	-
Kemira KREPRO	-	-	-	-
Cambi	-	-	-	-

+ geeignet o mäßig geeignet - ungeeignet

In Tabelle 8-1 sind die untersuchten organikreichen Deponate verschiedenen Verfahren zur Phosphorrückgewinnung gegenübergestellt. Hierbei ergibt sich, wie auch im Folgenden bei der Bewertung der thermisch behandelten Abfallströme, aus der Tabelle keinerlei Aufschluss über die ökonomische oder ökologische Sinnhaftigkeit der Anwendung. In diesem Zusammenhang sei auf die Kapitel zur ökonomischen und zur ökologischen Bewertung verwiesen. Lediglich die technische Eignung, die Übereinstimmung der Materialeigenschaften mit den Anforderungen der Verfahren beziehungsweise mit den üblicherweise eingesetzten Materialien wird bewertet. Auch eine Bewertung der Verfahren findet an dieser Stelle nicht statt. Wie in der Auflistung zu erkennen, sind nur wenige der verfügbaren Technologien geeignet, um die betrachteten Materialien zu verarbeiten. Bei den nasschemischen Verfahren reduziert sich die Einsatzmöglichkeit auf solche Verfahren, die darauf ausgelegt sind Abfälle mit einem hohen Feststoffgehalt zu verarbeiten. Dies trifft im Allgemeinen nur auf Verfahren zu, die zur Phosphorrückgewinnung aus Faulschlämmen entwickelt wurden. Das Deponat des natürlich entwässerten Klärschlammes weist keine nennenswerten Unterschiede zu frischem, Fe-gefälltem Klärschlamm auf. Dementsprechend ist er zum Einsatz in Verfahren mit saurer Phosphatextraktion als erstem Prozessschritt wie dem Stuttgarter Verfahren grundsätzlich geeignet. Bei KSke ist eine Beeinträchtigung des Prozesses durch die hohen Ca- und Fe-Gehalte zu erwarten. Neben den höheren Betriebsmitteleinsätzen ist mit Problemen durch die Reaktion von Calciumcarbonat (CaCO_3) und Schwefelsäure zu Gips zu rechnen. Hierbei werden große Mengen Kohlendioxid freigesetzt, die im Reaktor zu Schaumbildung führen können. Angesichts der niedrigen Phosphorgehalte aber auch auf Grund der notwendigen Aufbereitung (Homogenisierung) werden die Siedlungsabfälle und der mineralisch stabilisierte Klärschlamm als ungeeignet für das Stuttgarter Verfahren eingestuft. Die getroffenen Aussagen treffen prinzipiell auch auf andere Verfahren mit saurem Aufschluss und anschließender, selektiver Phosphorrückgewinnung zu, wie das Seaborne/Gifhorn-Verfahren. Dieses spezielle Verfahren ist jedoch zusätzlich an das Vorhandensein einer Biogasanlage gebunden, bei der Schwefelwasserstoff aus dem Gas entfernt werden soll. AirPrex eignet sich auf Grund der in Kapitel 2.3 dargelegten

Gründe nicht zum Einsatz bei Deponaten. Bei der Phosphorrückgewinnung mittels Kemira-KEMICOND –Verfahren steht die Mobilisierung des biologisch gebundenen Phosphors im Vordergrund. Bei den untersuchten Deponaten waren diese jedoch nur in sehr begrenztem Umfang vorhanden. Das Prisa-Verfahren dient der Phosphorrückgewinnung im Nebenstrom von Kläranlagen und ist aufgrund der resultierenden Anforderungen an die Edukte (Wassergehalt, Homogenität, Bindungsform des Phosphors) für Deponate ungeeignet. Ähnliches gilt für P-Roc und vergleichbare Verfahren mit CSH-Kristallisation.

Beim Mephrec-Verfahren ist aufgrund des hohen Mineralstoffgehalts einzelner Deponate von Einbußen in der Produktqualität insbesondere hinsichtlich des Phosphorgehaltes auszugehen. Gegebenenfalls ist im Vergleich zu frischen Klärschlämmen mit einem erhöhten Brennstoffbedarf zu rechnen. Bei einzelnen Deponaten ist von einem erhöhten Aufwand bei der Vorbehandlung auszugehen. Infolge der besonders niedrigen Phosphorgehalte ist beim Siedlungsabfall und dem mineralisch stabilisierten Klärschlamm bestenfalls von einer mäßigen Eignung des Verfahrens auszugehen. Gegebenenfalls könnte die gemeinsame Behandlung mit höherwertigen Abfallstoffen hierbei Abhilfe schaffen. Die Behandlung im ATZ-Eisenbadreaktor sollte für die betrachteten Deponate zu ähnlichen Ergebnissen führen. Da die Abfallstoffe bei diesem Verfahren jedoch in den Brennraum über Düsen im Kesselboden eingebracht werden, ergeben sich im Vergleich zu Mephrec höhere Anforderungen an die Homogenität und Feinkörnigkeit der verwendeten Abfallstoffe. Bei Siedlungsabfällen und mineralisch verunreinigten Klärschlämmen wie KSms oder KSke ist daher eine unter Umständen aufwendige Aufbereitung notwendig.

8.2 Anwendbarkeit der thermisch behandelten Abfallströme in herkömmlichen Behandlungsverfahren

Im Vergleich zu frischen Klärschlammaschen wirken sich bei dem betrachteten Deponat insbesondere der erhöhte Wassergehalt und die Verfestigungen auf die Anwendbarkeit der verschiedenen Rückgewinnungsverfahren aus. Diese bedeuten unter Umständen einen zusätzlichen Aufwand zur Homogenisierung und im Falle der thermischen Verfahren einen höheren Energieaufwand in Höhe der Verdampfungsenthalpie des zusätzlichen Wassers. Die im Vergleich zu Literaturwerten niedrigen Phosphorgehalte der Probe KSA-GP spiegeln die Schwankungsbreite der Aschen aus der WFA Elverlingsen wieder. Signifikante Effekte hinsichtlich einer Umlagerung des Phosphors oder eines zusätzlichen Schadstoffeintrages infolge der Lagerung konnten nicht beobachtet werden. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass aus technischer Sicht, der Einsatz deponierter Klärschlammasche nicht wesentlich problematischer ist als bei frischem Material. Im Vergleich dazu weist die Müllverbrennungsschlacke einige Eigenschaften auf, die tiefere Eingriffe in den Verfahrensablauf oder zumindest eine im Vergleich zu frischer Klärschlammasche deutlich intensivere Aufbereitung erfordern. Der geringe Phosphorgehalt, die feste Einbindung in die Glasmatrix der Schlacke und das schlechte Lösungsverhalten bei schwefelsaurem Aufschluss sprechen gegen eine Verwendung mit Nasschemischen Verfahren. Wie bei den Siedlungsabfällen kann eine Co-Verwertung mit höherwertigen Rohstoffen in thermischen Verfahren sinnvoll sein. Die Frage hierbei ist, ob die Schadstoffentfrachtung bei der Müllverbrennungsschlacke zu vergleichbaren Resultaten wie bei Klärschlammasche führt, zumal die relative Belastung der Schlacke bezogen auf den Phosphorgehalt bei den meisten Schadstoffen deutlich höher ausfällt.

Tabelle 8-2: Bewertung der Deponate aus der thermischen Behandlung hinsichtlich der technischen Eignung zum Einsatz in verschiedenen Rückgewinnungsverfahren

Verfahren	MVS	KSA
Nasschemische Verfahren		
Leachphos	-	+
PASCH	-	+
SEPHOS/SESAL	-	+
BioCon	-	+
Eberhardt-Verfahren	-	+
RecoPhos	-	+
Thermische Verfahren		
AshDec/SUSAN	O	+
Mephrec	O	+
ATZ-Eisenbadreaktor	O	+
+ geeignet o mäßig geeignet - ungeeignet		

9 Zusammenfassung und Ausblick

Als essentieller, nicht substituierbarer Rohstoff kommt Phosphat in Zentraleuropa nicht in abbaubwürdigen, natürlichen Lagerstätten vor. Deutschland ist daher in erheblichen Umfang auf Importe angewiesen. Dabei sind die vorhandenen, weltweiten Ressourcen oftmals erheblich mit Schwermetallen, insbesondere Cadmium und Uran, belastet. Um die Abhängigkeit von diesen Importen zu minimieren, muss Deutschland die Optimierung der bestehenden Stoffkreisläufe vorantreiben, sowohl im Hinblick auf den Verbrauch als auch in Bezug auf die Rückgewinnung. Allerdings bliebe die Bundesrepublik, auch bei weitgehender Rückgewinnung des Phosphors im Rahmen der Abwasserbehandlung, alleine im Bereich der landwirtschaftlichen Nutzung, auf den Import von rund 70.000 – 100.000 Mg P/a angewiesen.

Die vorliegende Arbeit hatte daher das Ziel, zu prüfen, ob Deponien als anthropogene Lagerstätten einen Beitrag zu der künftigen Phosphorstrategie des Landes Nordrhein-Westfalen leisten können. Hierzu untersuchten die Technische Universität Braunschweig und ihre Partner, im Auftrag des Ministeriums für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, im Zeitraum von 2012 bis 2016 Qualität und Quantität des in Deponien eingelagerten Phosphors sowie die Eignung der Deponate als Rohstoff in der Düngemittelherstellung. Darüber hinaus wurde das Landfill Mining zum Zwecke der Phosphorrückgewinnung sowohl einer ökonomischen wie auch einer ökologischen Bewertung unterzogen.

Das Phosphorinventar der nordrhein-westfälischen Deponien wurde evaluiert. An vier Standorten wurden Proben von insgesamt sechs verschiedenen Deponaten genommen und auf Ihre Zusammensetzung hin untersucht. Anhand der Deponatproben wurden Versuche zur Anwendbarkeit etablierter Rückgewinnungsverfahren durchgeführt.

Die Ergebnisse lauten wie folgt:

- Bundesweit wird die Menge des eingelagerten Phosphors allein aus Klärschlamm und Klärschlammaschen auf 350.000 Mg P geschätzt. Phosphor in etwa der gleichen Größenordnung findet sich in deponierten Siedlungsabfällen.
- Die in Nordrhein-Westfalen eingelagerte Menge Phosphor aus Klärschlamm und Klärschlammaschen beläuft sich auf etwa 70.000 – 92.000 Mg P. Davon wurden ca. 11.000 – 12.000 Mg P in Klärschlammdeponien und Altschlammplätzen eingelagert.
- Die in den Deponaten gemessenen Phosphorkonzentrationen wiesen eine Spanne von 0,8 bis 38,7 g P/kg TS auf.
- Die Deponate aus Klärschlammasche und natürlich entwässertem Klärschlamm eignen sich hinsichtlich ihres Phosphorgehaltes und ihrer sonstigen Zusammensetzung ähnlich gut zur Phosphorrückgewinnung wie die entsprechenden Frischmaterialien.
- Klärschlammdeponate, die im Zuge der Deponierung mit Zuschlägen mechanischen und chemisch/biologischen Stabilisierung versehen wurden, bedürfen eines deutlich erhöhten Behandlungsaufwandes.
- Deponate von Siedlungsabfalldeponien und Müllverbrennungsschlacken und -aschen eignen sich nach derzeitigem Stand der Technik infolge der niedrigen Phosphorgehalte nicht zur Phosphorrückgewinnung.
- Beim Klärschlammaschedeponat war die Schwermetallkonzentrationen im Vergleich zu aktuellen Werten erhöht. Im Laborversuch konnte jedoch aus dem Material mit einem einfachen, nasschemischen Verfahren ein Düngemittel mit gemäß DüMV zulässigen Schwermetallbelastungen hergestellt werden. Dieses führte in der agronomischen

Untersuchung zur Ertragssteigerung gegenüber der Nullprobe. Durch weitere Aufbereitung mittels Ionenaustauschern ließen sich sowohl die Pflanzenverfügbarkeit als auch die Schwermetallbelastung bis in den Bereich handelsüblicher Düngemittel verbessern;

- Die Belastung mit Uran war bei diesen Produkten, wie auch bei den Deponaten selbst, im Vergleich zu herkömmlichen Düngemitteln aus natürlichen Lagerstätten niedrig.
- Die Schwermetallbelastung der Klärschlammdeponate war im Vergleich zu aktuellen Mittelwerten in der Bundesrepublik erhöht; Der natürlich entwässerte Klärschlamm zeigte im Laborversuch zur nasschemischen Aufbereitung mit dem Stuttgarter Verfahren ein ähnliches Verhalten wie frische Faulschlämme, sodass ein MAP-Dünger hergestellt werden konnte.
- Die ökologische Bewertung ergab für die Klärschlämme wie auch die Klärschlammmasche eine überwiegend positive Bilanz hinsichtlich des Deponierückbaus zur Phosphorrückgewinnung. Bei Siedlungsabfalldéponaten und die Müllverbrennungsschlacke ist die Phosphorrückgewinnung nach derzeitigem Stand der Technik nicht empfehlenswert.
- Die ökonomische Bewertung zeigte, dass bei Klärschlammdecken und natürlich entwässerten Klärschlämmen ab einem Phosphatpreis von etwa 10 €/kg P ein Rückbau zur Phosphatrückgewinnung wirtschaftlich sinnvoll sein kann. Dies entspräche einer Preissteigerung von über 300% gegenüber dem aktuellen Niveau.
- Bei ohnehin durchgeführten Rückbaumaßnahmen kann eine zusätzliche Phosphorrückgewinnung bereits heute möglich sein.
- Bei Klärschlämmen, Siedlungsabfällen und Müllverbrennungsschlacken waren keine Alterungseffekte feststellbar.
- Bei Klärschlammdecken zeigten sowohl Säulenversuche zur Phosphorverlagerung als auch vergleichende Untersuchungen zur Phosphatfraktionierung keine Ergebnisse, die einer künftigen Zwischenlagerung entgegenstünden.

Mit Blick auf die künftige Phosphorstrategie erscheint es sinnvoll, eine Prüfung der Phosphorrückgewinnung bei geplanten Rückbauprojekten von Klärschlammdeponien einzuführen. Ähnlich den Planungen zur Novellierung der AbfKlärV sollten Materialien aus dem Rückbau von Klärschlammdeponien möglichst einer Monoverbrennung mit anschließender Zwischenlagerung zugeführt werden, sofern eine sofortige Rückgewinnung des Phosphates nicht möglich ist oder wirtschaftlich nicht sinnvoll ist. Hinsichtlich der Zwischenlagerung von Klärschlammdecken sollten weitere Untersuchungen zum Alterungsverhalten durchgeführt werden, obgleich angesichts der gewonnenen Erkenntnisse eine zeitlich begrenzte Zwischenlagerung unbedenklich erscheint.

In Bezug auf der Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammmasche zeigen die Versuche mit Kationenaustauschern sehr vielversprechende Ergebnisse, insbesondere beim Blick auf die Pflanzenverfügbarkeit und Schwermetall- sowie besonders die Urananreicherung.

10 Literaturverzeichnis

- Adam, Ch., O. Krüger, 2013.** Wertstoffpotenzial in deutschen Klärschlammaschen. In: K.Thomé-Kozmiansky und M. Beckmann (2013): Energie aus Abfall. Bd. 10. Neuruppin: TK-Verlag, S. 997-1014. ISBN 978-3-935317-92-4
- Baumgarten, A. 2000.** Extraktion von Pflanzenverfügbarem Phosphat: CAL- und DL-Methode im Vergleich. Arbeitsgemeinschaft Landwirtschaftlicher Versuchsanstalten in Österreich (ALVA). Tagungsband ALVA-Tagung in Gmunden 2000 (A).
- Bayrisches Landesamt für Wasserwirtschaft. 2000.** Merkblatt Nr. 4.6/1: Schwermetalle im kommunalen Abwasser und Klärschlamm, München, 3. November 2000.
- Bergs, C.-G. 2014.** Gesetzliche Rahmenbedingungen zur zukünftigen Klärschlammentsorgung und Phosphatrückgewinnung. [Hrsg.] Johannes Pinnekamp. 27. Aachener Kolloquium Abfallwirtschaft 2014: Phosphor - nachhaltiger Umgang mit einem kritischen Rohstoff, Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft an der RWTH Aachen, Bd. 40.
- BMBF 2016.** Leitfaden zum Enhanced Landfill Mining. *FKZ033R090a-f*. Online: www.oeko.de/oekodoc/2602/2016-608-de.pdf [Zugriff: 18.07.2016]
- BMUB. 2015.** Verordnung zur Neuordnung der Klärschlammverwertung. Berlin : Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz, Bau und Reaktorsicherheit, 27. August 2015. (BMUB-interner Referentenentwurf, noch nicht innerhalb der Bundesregierung abgestimmt).
- Brammer, F. 1997.** Rückbau von Siedlungsabfalldeponien, Schrittfolge und Entscheidungskriterien bei Planung und Ausführung. Mitteilungen aus dem Leichtweiß-Institut für Wasserbau der Technischen Universität Braunschweig. 1997, Bd. 138.
- Breuer W. 2012.** Investition I – Entscheidung bei Sicherheit. 4. Auflage, Gabler, Wiesbaden, 2012
- DESTATIS. 2016.** Aufkommen an Haushaltsabfällen. Statistisches Bundesamt, Wiesbaden, 2016.
- Dienemann, C., J. Utermann. 2012.** Uran in Boden und Wasser, Hrsg. Umweltbundesamt, Dessau-Roßlau.
- Diener, A.; Kieckhäfer, K.; Schmidt, K.; Spengler, T. S. (2015):** Abschätzung der Wirtschaftlichkeit von Landfill-Mining-Projekten, in: Müll und Abfall, 47 (1), pp. 4–12.
- Dimaczek, G., M. Franke, M. Mocker, M.I. Kozlik, S. Wiesgickl, R. Daschner, I. Löh, R. Jung. 2012.** Initialstudie Phosphorstrategie für Bayern - Erarbeitung von Entscheidungsgrundlagen und Empfehlungen. Fraunhofer UMSICHT, Sulzbach-Rosenberg.
- Dockhorn, T. 2007.** Rückgewinnung von Phosphat aus Abwasser und Klärschlamm mit dem Peco-Verfahren. Müll und Abfall 8, Erich-Schmidt Verlage, Berlin
- Durner, W., L. Hopp, U. Bucko, S. Pfeiffer 2004.** Durchführung von Säulenversuchen, Elutionen, Lysimeterversuchen und Stofftransportmodellierungen in Hinblick auf die Verfahrensoptimierung zur Sickerwasserprognose. Bayreuth, Lehrstuhl für Hydrologie, Universität Bayreuth.
- EU. 2007.** Verordnung Nr. 1774/2002 des Europäischen Parlamentes und des Rates vom 3. Oktober 2002 mit Hygienevorschriften für nicht für den menschlichen Verzehr bestimmte tierische Nebenprodukte. 1. Januar 2007.

EU. 2003. Verordnung über Düngemittel (VO (EG) 2003/2003 v. 13.10.2003, EU-Amtsblatt L 304, mit Änderungsverordnungen VO (EG) Nr. 2076/2004, EU-Amtsblatt L 359, S. 25ff. und VO (EG) Nr. 162/2007, EU-Amtsblatt L 51, S. 7ff.)

Franke, M., M. Mocker, S. Kroop, M. Faulstich . 2015. Ressource Potential of Lanfill Mining in Germany. [Buchverf.] Raffaello Cossu, et al. Sardinia 2015 - 15th International Waste Management and Landfill Symposium - Proceedings. Sardinia (I).

Franke, M., Mocker, I. Löh. 2011. Landfill Mining – Rohstoffpotenziale in Deponien. Recycling und Rohstoffe 4. : TK Verlag, ISBN 978-3-935317-67-2. Neuruppin.

Fricke, K., W. Bidlingmaier. 2003. Phosphatpotenziale qualitativ hochwertiger organischer Siedlungsabfälle. Rückgewinnung von Phosphor in der Landwirtschaft und aus Abwasser. Berlin : RWTH Aachen, Umweltbundesamt, 2003, Dessau-Roßlau.

Fricke, K. T. Bahr, O. Kugelstadt, C. Heußner, S. Scholl, E. Kraft, W. Bidlingmaier, D. Meier-Kohlstock, T. Haupt, M. Meiler, F. Stenzel. 2013. Steigerung der Energieeffizienz bei der Verwertung biogener Reststoffe - Endbericht zu BMU-Förderprojekt FKZ 03KB022. Braunschweig, Weimar, Sulzbach-Rosenberg, BMU, Berlin.

Friedrich, H., G. Both, E. Fabritius, D. Kastner, H. Fehrenbach, F. Knappe. 2001. Abfälle aus Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen. Berichte zur Umwelt Bereich Abfall, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz NRW, Bd. 5. ISBN 3-9807642-2-2. Düsseldorf.

Fuchs, G. 2007. Allgemeine Mikrobiologie.: Georg Thieme Verlag, Stuttgart,. 978-3-13-444608-1.

Geldermann, J. 2014. Anlagen- und Energiewirtschaft, Verlag Franz Vahlen, München, 2014

Gethke-Albinus, K. 2012. Verfahren zur Gewinnung von Sekundärphosphaten aus flüssigen Stoffströmen und deren Einfluss auf die deutsche Phosphorbilanz. Aachen.

Götze, U. 2014. Investitionsrechnung – Modelle und Analysen zur Beurteilung von Investitionsvorhaben. 7. Auflage, Springer, Heidelberg,

Herman L., E. Bachleitner. 2008. P- und Mehrnährstoffdüngeraus Klärschlammaschen. ASH-Umwelt AG. Wien - Online: http://www.susan.bam.de/pdf-partners/08-04_ashdec_firmen-anlagenpraesentation_de.pdf

Herrmann, R., P. Lederle. 1944. Zusammengefaßte Arbeitsvorschrift zur Bestimmung der Phosphorsäure und des Kaliums in den nach H. Riehm erhaltenen Laktatauszügen auf einem von uns ausgearbeiteten kolorimetrischen und geänderten flammenphotometrischen Wege. Bodenkunde und Pflanzenernährung, Bd. 34, 1/2.

Heußner, C., K. Fricke, P. Harborth, J. Reinhardt, F. Knappe, T. Spengler, A. Breitensteing, K. Kiekhäfer, S. Kratz, E. Bloem. 2017. Phosphatrückgewinnung aus Deponien und Altablagerungen – Endbericht. MKLNUV Düsseldorf, 2017 [Online] https://www.umwelt.nrw.de/fileadmin/redaktion/PDFs/umwelt/phosphatrueckgewinnung_aus_deponien.pdf

Heyer, K-U., A. Lale, U. Brinkmann. 1998. Standardarbeitsvorschrift SAV 3. [Buchverf.] H-J. Ehrig und U. Brinkmann. Verbundvorhaben Deponiekörper - Zusammenfassender Abschlußbericht zum Arbeitsgebiet Siedlungsabfälle. BUGH Wuppertal.

Hieltjes, H., M. Arnold, L. Lijklema. 1980. Fractionation of Inorganic Phosphates in Calcareous Sediments. Journal of Environmenal Quality Vol. 9 no 3. 1980, 9, S. 405-407.

Jasinski, S. M. 2013. Phosphate Rock. [Buchverf.] U.S.G.S. 2011 Minerals Yearbook. USA : U.S.G.S, 2013.

Kalmykova, Y., K. Karlfeldt Fedje. 2013. Phosphorus recovery from municipal solid waste incineration fly ash, Waste Management, Bd. 33, 6, S. 1403-1410.

Killiches, F.. 2013. Phosphat - Mineralischer Rohstoff und unverzichtbarer Nährstoff für die Ernährungssicherheit weltweit. [Hrsg.] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR). Hannover.

Knappe, F., A. Böß, H. Fehrenbach, J. Giegrich, R. Vogt, G. Dehoust, D. Schüler, K. Wiegmann, U. Fritsche, 2007. Stoffstrommanagement von Biomasseabfällen mit dem Ziel der Optimierung der Verwertung organischer Abfälle. Heidelberg, Darmstadt : Umweltbundesamt, Dessau- Roßlau. ISSN 1862-4804.

Kratz, S., S. Haneklaus, E. Schnug. 2010. Chemical solubility and agricultural performance of P-containing recycling fertilizers. Landbauforschung = vTI Agriculture and Forestry Research. Braunschweig, Bd. 60(4), S. 227-240.

Leppin, Th. 2007. Mobilisierungspotential unterschiedlicher Pflanzen für stabile Phosphatformen im Boden. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Agrarwissenschaften. Justus-Liebig-Universität Gießen.

Lindsay, W. L. 1979. Chemical Equilibria in Soils. Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, Inc.

Luyten-Naujoks, K.. 2013. Organische Dünger in der Landwirtschaft. [Hrsg.] BGK - Bundesgütegemeinschaft Kompost e.V. Humus & Kompost aktuell, 12.

Maier, W., A. Weideler, J. Krampe, U. Rottl. 2005. Entwicklung eines Verfahrens zur Phosphatrückgewinnung aus ausgefaultem Naßschlamm oder entwässertem Faulschlamm als gut Pflanzenverfügbares Magnesium-Ammonium-Phosphat, iat - Ingenieurberatung GmbH, Stuttgart.

Meinfelder, T., U. Richers. 2008. Entsorgung der Schlacke aus der thermischen Restabfallbehandlung. Wissenschaftliche Berichte, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, FZKA 7422. ISSN 0947-8620.

Mocker, M., K. Fricke, I. Löh, M. Franke, T. Bahr, K. Münnich, M. Faulstich. Urban Mining - Rohstoffe der Zukunft, Müll und Abfall, 10, S. 492 – 501, Erich-Schmidt-Verlag, Berlin

Montag, D., WF. Everding, S. Malms, J. Pinnekamp, U. Arnold, M. Trimborn, H. Goldbach, J. Reinhardt, H. Fehrenbach, W. Klett, T. Lammers. 2015. Phosphorstrategie für Deutschland - Vorschläge aus wissenschaftlicher Sicht. Korrespondenz Abwasser Abfall 11.

Montag, D., J. Pinnekamp, C. Dittrich, W. Rath, M. Schmidt, A. Pfennig, A. Seyfried, M. Grömping, H. van Norden, P. Doetsch. 2011. Rückgewinnung von Phosphor aus Klärschlammasche mittels des nasschemischen PASCH-Verfahrens. J.Pinnekamp [Hrsg.], Gewässerschutz - Wasser - Abwasser (GWA), Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RTWH Aachen, Bd. 228.

Montag, D., W. Everding, J. Pinnekamp. 2014. Technische Rahmenbedingungen und Szenarien der zukünftigen Klärschlammentsorgung und Phosphorrückgewinnung. J. Pinnekamp [Hrsg.], Gesellschaft zur Förderung der Siedlungswasserwirtschaft ab der RTWH Aachen e.V.

Murphy J., J.P. Riley. 1962. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. *Analytica Chimica Acta* 27: 31-36

Murschall, Arndt. 2015. Potenzial der Phosphorrückgewinnung auf Deponien und Altschlammplätzen in Nordrhein-Westfalen. Studienarbeit am Leichtweiß-Institut der Technischen Universität Braunschweig..

n.a. 2005. Kein Klärschlamm mehr auf Bauers Feldern. Gifhorner Rundschau. BZV Medienhaus GmbH, Gifhorn: 24 November 2005.

n.a. 2013. Mit Seaborne ist kein Geld zu verdienen. Gifhorner Rundschau. : BZV Medienhaus GmbH, Gifhorn: 4 Juni 2013.

Neubauer H., W. Schneider. 1923. Die Nährstoffaufnahme der Keimpflanzen und ihre Anwendung auf die Bestimmung des Nährstoffgehalts der Böden. In: Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung, A. Wissenschaftlicher Teil, Vol. 2: 329-362.

Neubauer H. 1931. Die Keimpflanzenmethode nach Neubauer und Schneider. In: Honcamp F (Hrsg.) Düngemittel und Düngung. Handbuch der Pflanzenernährung und Düngerlehre, Band 2. Springer Verlag, Berlin. S. 882-902.

Olivia, J., A. Bernhardt, H. Reisinger, M. Domenig, H-J. Krammer. 2009. Klärschlamm - Materialien zur Abfallwirtschaft, Umweltbundesamt Österreich, Klagenfurth 2009.

Patyk, A., G. Reinhardt 1997. Düngemittel - Energie- und Stoffstrombilanzen. Heidelberg: Springer Fachmedien GmbH, Wiesbaden, ISBN 978-3-663-08015-2.

Pinnekamp, J. 2007 Stand der Phosphorelimination bei der Abwasserreinigung in NRW sowie Verfahren zur Phosphorrückgewinnung aus Klärschlamm und aus Prozesswässern der Schlammbehandlung, Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen, 2007.

Pinnekamp, J., K. Weinfurter, C. Satorius, J. von Horn, F. Tettenborn, S. Gäth, C. Waida, H. Fehrenbach, J. Reinhardt. 2011. Phosphorrecycling - Ökologische und wirtschaftliche Bewertung verschiedener Verfahren und Entwicklung eines strategischen Bewertungskonzeptes für Deutschland (PhoBe), BmBF, Berlin.

Reimann, D. O. 1996. Schlackemenge und -inhaltsstoffe aus der therm. Restabfallbehandlung. VDI-Seminar Schlackeaufbereitung, -verwertung und -entsorgung. Bamberg: VDI, 13./14. Juni 1996.

Reuvers, J. 2008. Aufbereitung von P aus natürlichen Lagerstätten (Vortrag). Braunschweiger Nährstofftage. Braunschweig.

RMD Rhein-Main Deponie GmbH. 2016. www.deponiepark.de/. [Online] 11. Mai 2016. <http://www.deponiepark.de/willkommen/ueber-uns/standorte/schlackedeponie-offenbach/>.

Rotter, S. 2002. Schwermetalle in Haushaltsabfällen - Potenzial, Verteilung und Steuerungsmöglichkeiten durch Aufbereitung. Beiträge zu Abfallwirtschaft / Altlasten. Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten an der Technischen Universität Dresden, Bd. 27. ISBN 3-934253-16-4.

Scheidig, K., J. Mallon, M. Schaaf. 2010. Zukunftsfähige Klärschlammverwertung. KA Korrespondenz Abwasser Abfall 9S. 902-912.

Schnug, E. 2012. Uran in Phosphor-Düngemitteln und dessen Verbleib in der Umwelt. Strahlentelex, 612/613.

- Schüler, H. 1969.** Die CAL- Methode, eine neue Methode zur Bestimmung des pflanzenverfügbaren Phosphates in Boden, Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde, Bd. 123, 1, S. 48-63.
- Spillmann, P. 1987.** Einflüsse verschiedener Deponietechniken einwohnergleicher Müll- und Klärschlammmassen auf die Nutzungsdauer von Abfalldeponien. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades an der Fakultät für Bauingenieur- und Vermessungswesen der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig.
- Statistisches Bundesamt. 2015.** https://www.genesis.destatis.de/genesis/online/data;jsessionid=25E5B0F9EBF234264105C87C10958809.tomcat_GO_2_1?operation=abrufabelleAbrufen&selectionname=32214-0001&levelindex=1&levelid=1445436875747&index=1. [Online] 2015. [Zitat vom: 21. 10 2015.]
- U.S.G.S. 2005-2015.** United States Geological Survey Mineral Commodity Summaries. USA,, 2005-2015. [Online] http://minerals.er.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/ [18.07.2016]
- UBA. 2016.** Umwelt Bundesamt. [Online] 15. 03 2016. [Zitat vom: 24. 03 2016.] <https://www.umweltbundesamt.de/themen/chemikalien/dioxine>.
- VDLUFA. 1991.** Methodenhandbuch. Darmstadt : VDLUFA-Verlag, 1991. Bd. 1 Die Untersuchung von Böden. ISBN 978-3-941273-13-9.
- VDLUFA. 2007.** VDLUFA-Methodenbuch Band II.1: Die Untersuchung von Düngemitteln. VDLUFA-Verlag, Darmstadt.
- Völkl, S. 2015.** Einfluss der Alterung auf die Phosphatfraktionierung deponierter Klärschlammaschen. *Studienarbeit am Leichtweiß-Institut für Wasserbau*.
- Weideler, A., K. Brechtel, W. Maier, J. Krampe, U. Rott. 2005.** Phosphorrückgewinnung als MAP mittels saurer Rücklösung aus Faulschlamm. In: U. Rott [Hrsg.] Rückgewinnung von Nährstoffen aus Abwasser und Klärschlamm und Reduzierung der Rückbelastung. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft Bd. 184, Industrieverlag GmbH, Oldenbourg.
- Wiechmann, B., C. Dienemann, C. Kabbe, S. Brandt, I. Vogel, A. Roskosch 2012.** Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland. [Hrsg.] Umweltbundesamt (UBA). Dessau-Roßlau.
- Wiesler, F., M. Armbruster, D. Martens, K. Seibert, K. Wies. 2014.** Nutzen und Risiken der landwirtschaftlichen Klärschlammverordnung. Fachtagung zur Zukunft der Klärschlammverwertung, Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Ernährung, Weinbau und Forsten Rheinland Pfalz Mainz.
- WSRW. 2015.** P for Plunder - Morocco's exports of phosphates from occupied Western Sahara 2014. Wellington, NZ: Western Sahara Resource Watch (WSRW) 978-82-93425-00-7.

11 Anhang

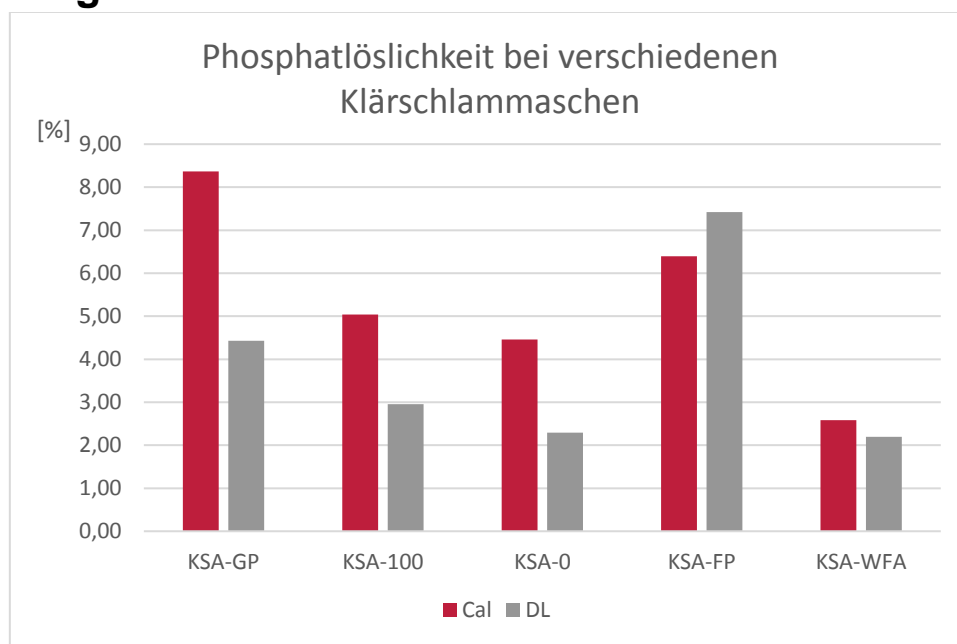


Abbildung 11-1: Phosphorlöslichkeit nach Calciumlaktat- und Doppellaktataufschluss bei unterschiedlichen Klärschlammmaschenproben

Mit:

KSA-GP	Großprobe (älteste)
KSA-100	Probe aus 100cm Tiefe
KSA-0	Oberflächennahe Probe
KSA-FP	Probe aus kurzzeitiger Haldenlagerung
KSA-WFA	Probe direkt aus Verbrennungsanlage

Aufbereitung durch gestufte Rückfällung

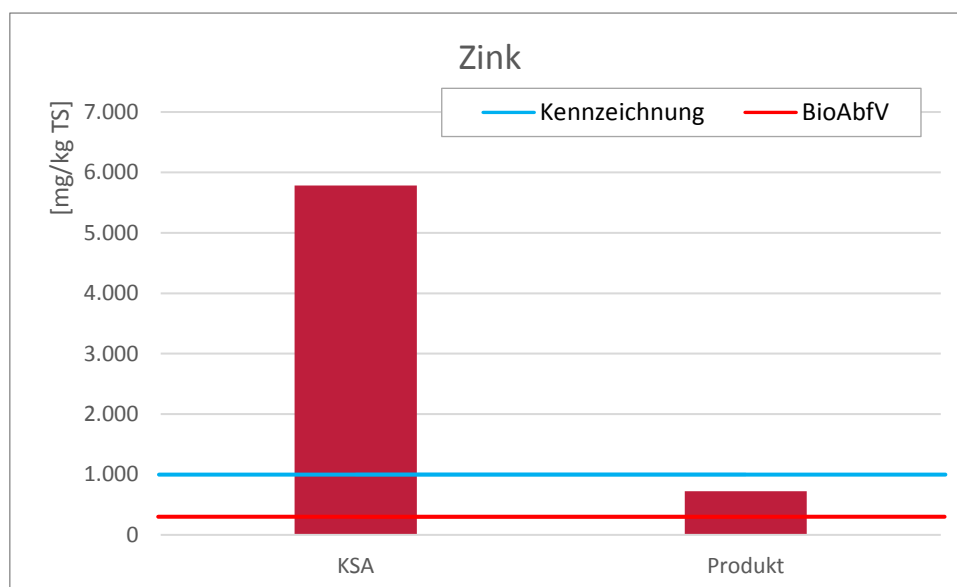


Abbildung 11-2: Zinkgehalt in Klärschlammmasche und im phosphorhaltigen Produkt nach gestufter Rückfällung

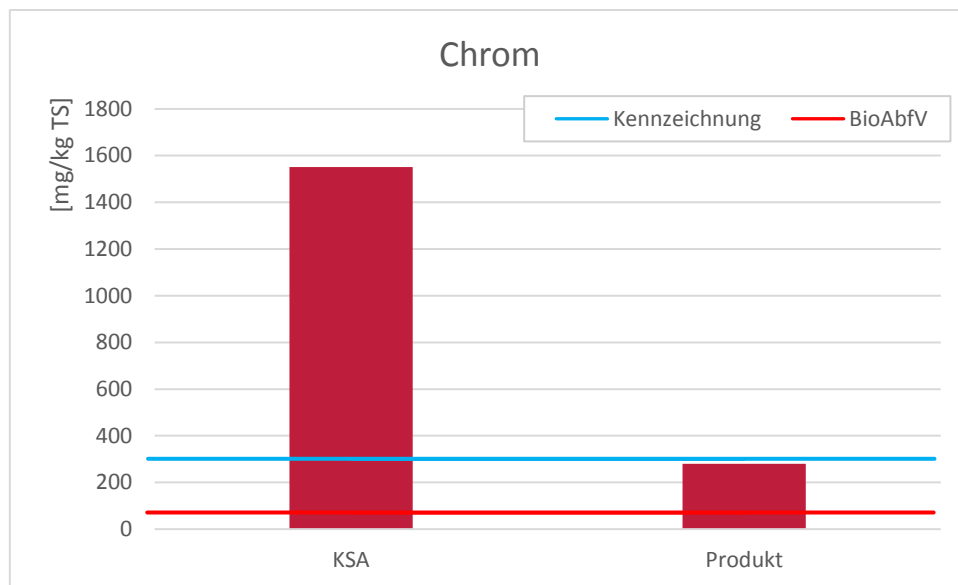


Abbildung 11-3: Chromgehalt in Klärschlammasche und im phosphorhaltigen Produkt nach gestufter Rückfällung

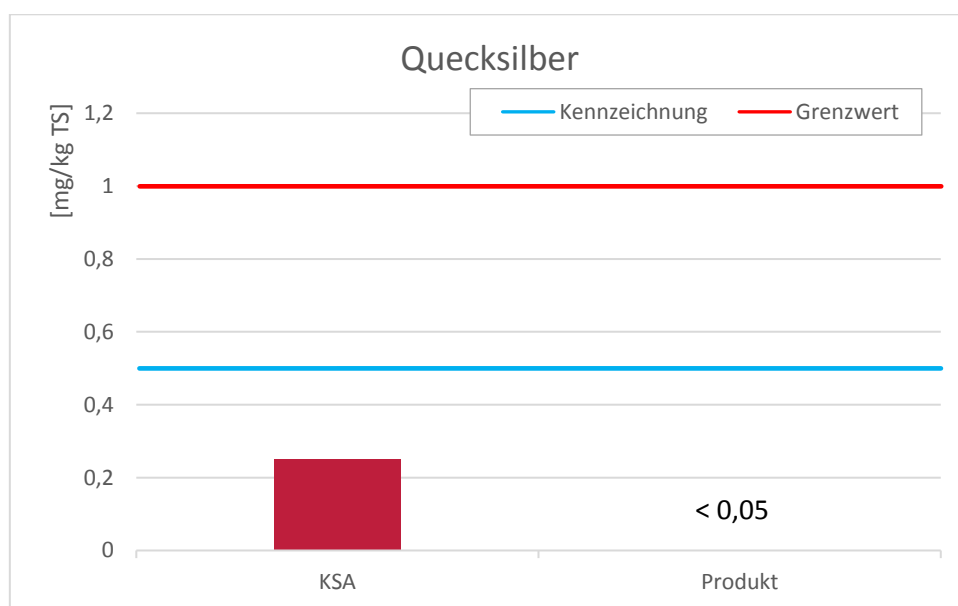


Abbildung 11-4: Quecksilbergehalt in Klärschlammasche und im phosphorhaltigen Produkt nach gestufter Rückfällung

XRD-Scan - SiA

Impulse

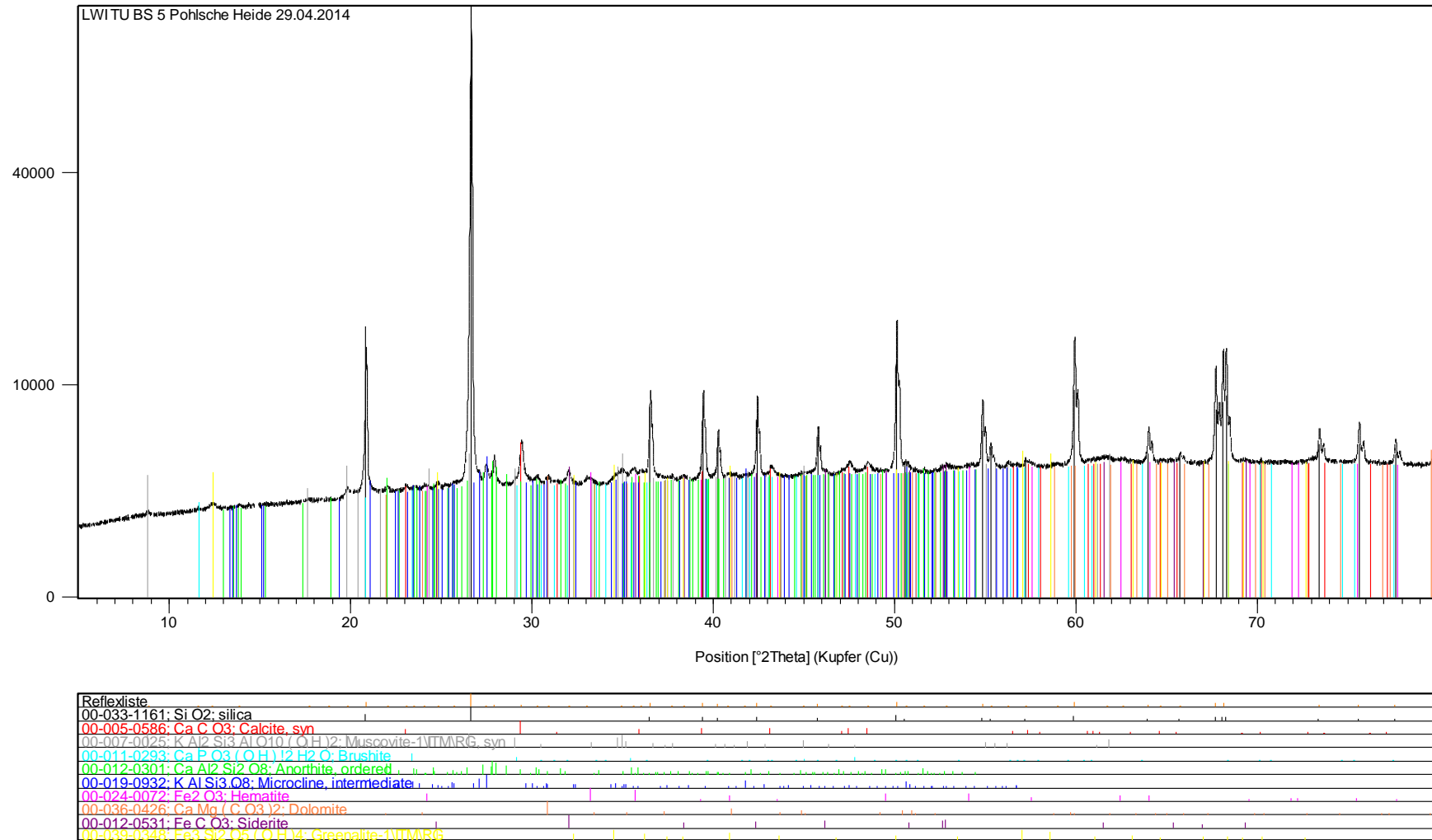


Abbildung 11-5: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste bei Siedlungsabfalldeponat

XRD-Scan - MVS

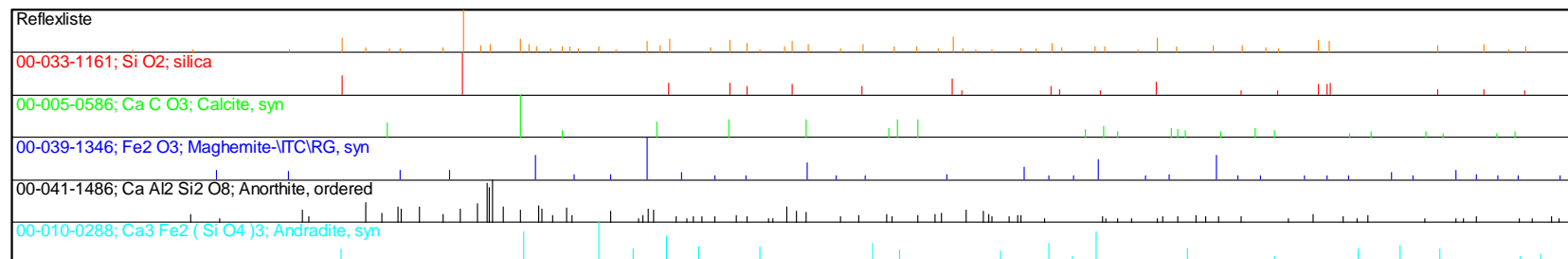
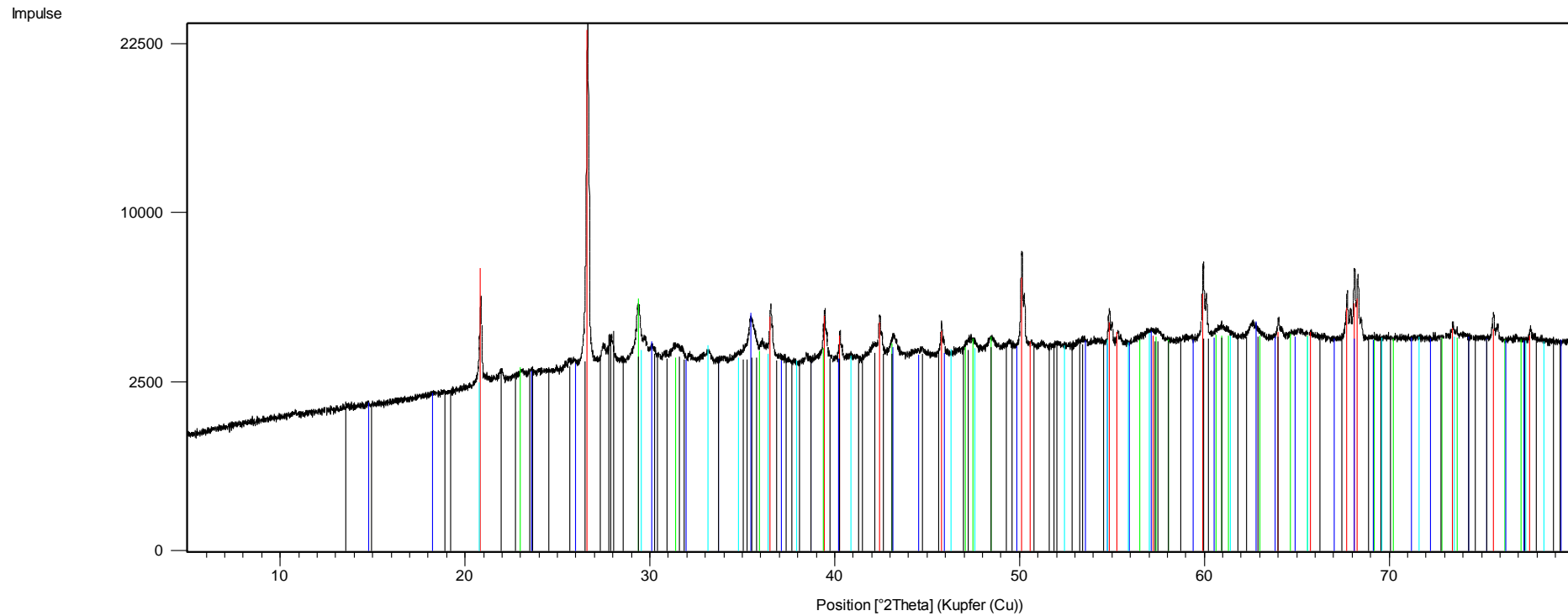
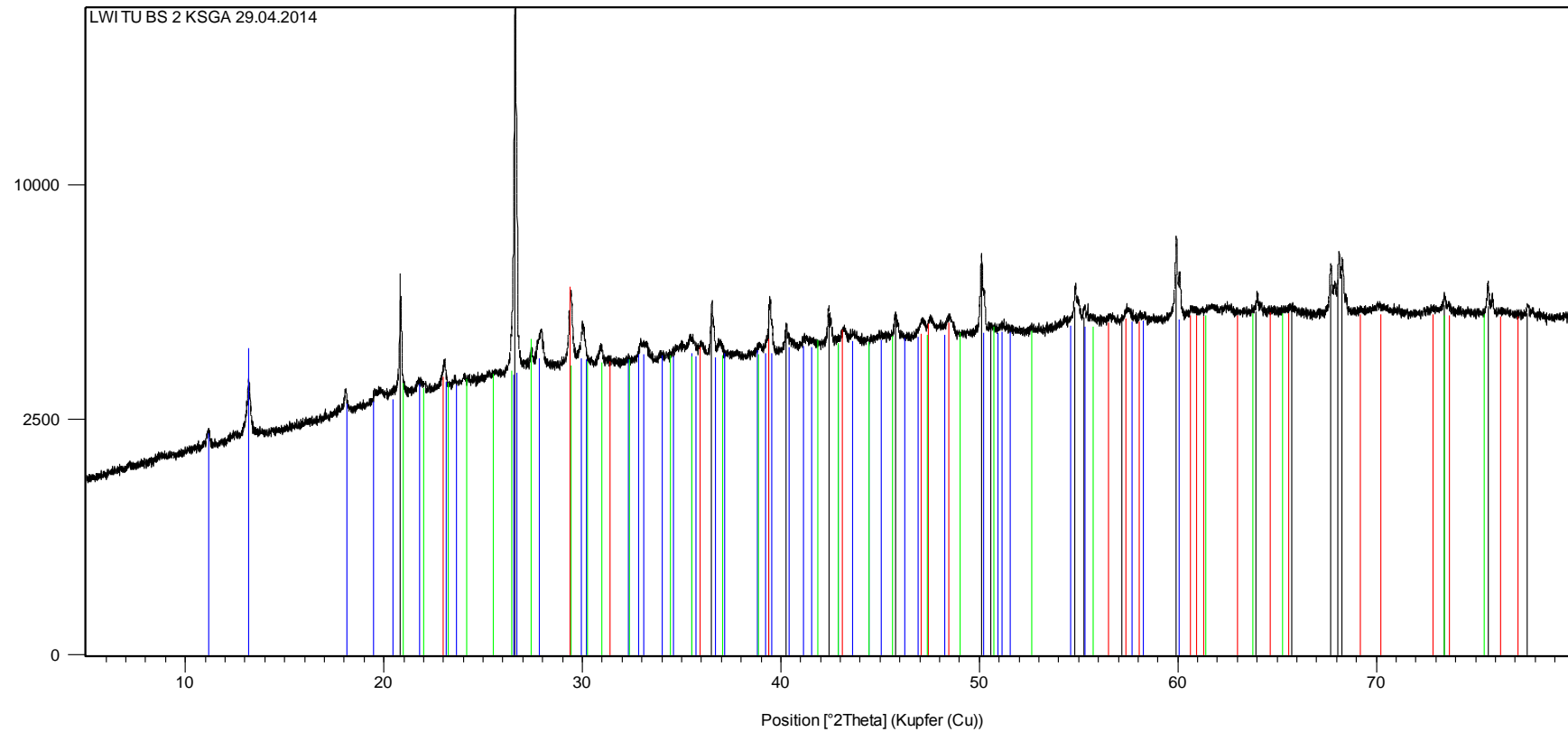


Abbildung 11-6: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste beim Deponat der Müllverbrennungsschlacke

XRD-Scan – KSnat

Impulse



Reflexliste
00-033-1161; Si O ₂ ; silica
00-005-0586; Ca C O ₃ ; Calcite, syn
00-030-0662; Fe ₃ (P O ₄) ₂ · 8 H ₂ O; Vivianite, syn
00-012-0703; K Al Si ₃ O ₈ ; Microcline

Abbildung 11-7: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste bei natürlich konsolidiertem Klärschlamm

XRD-Scan – KSke

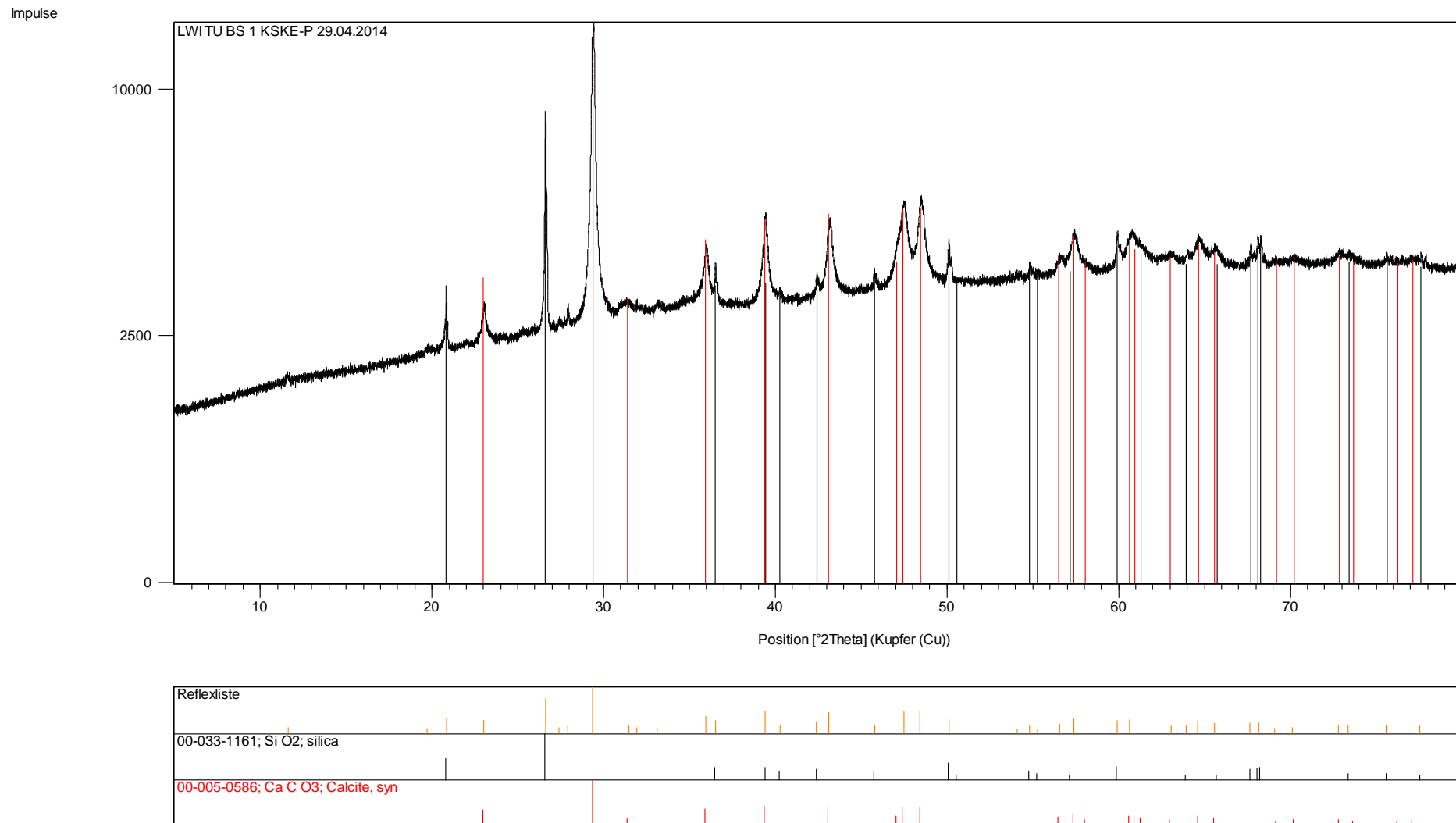
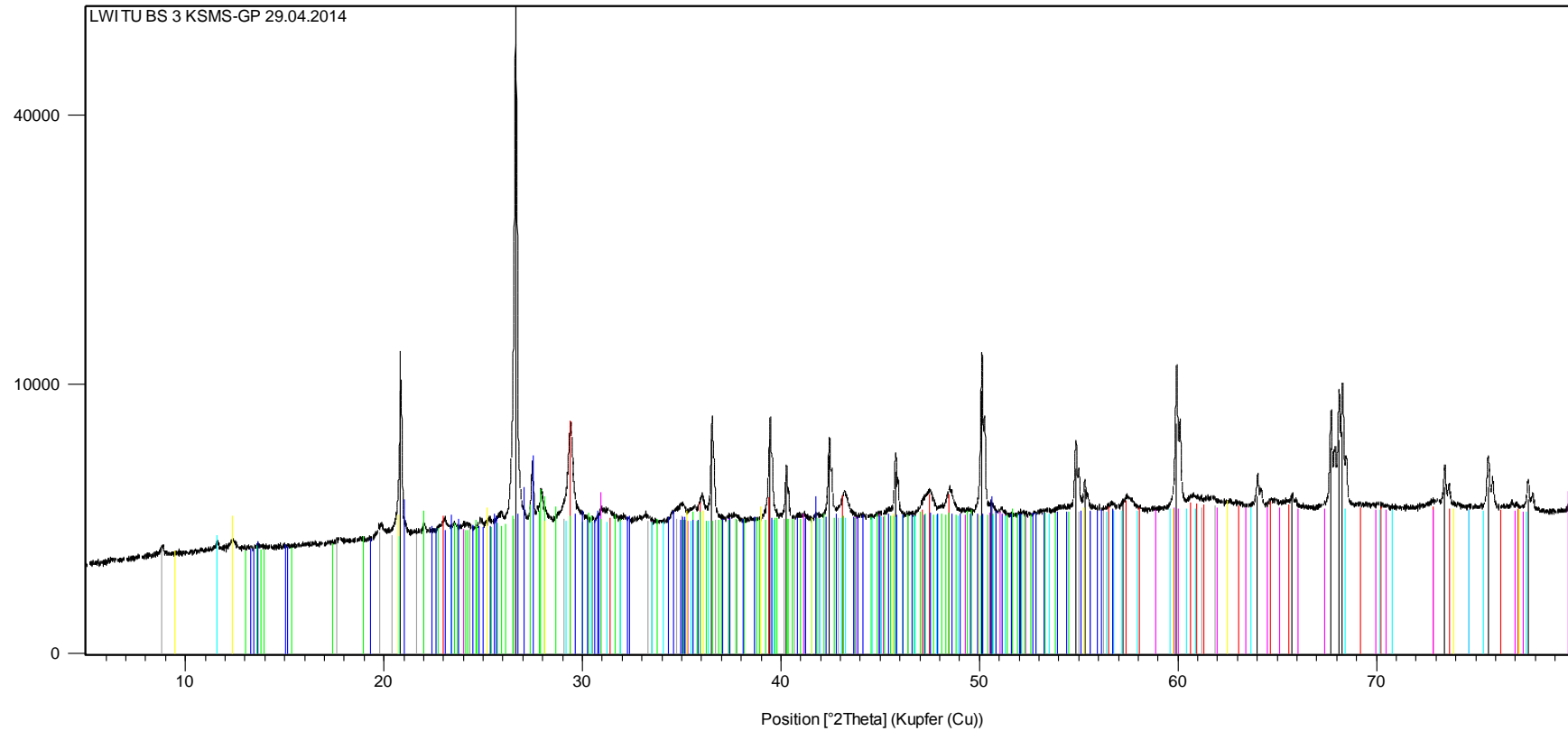


Abbildung 11-8: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste beim Deponat des Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlammes

XRD-Scan – KSms

Impulse

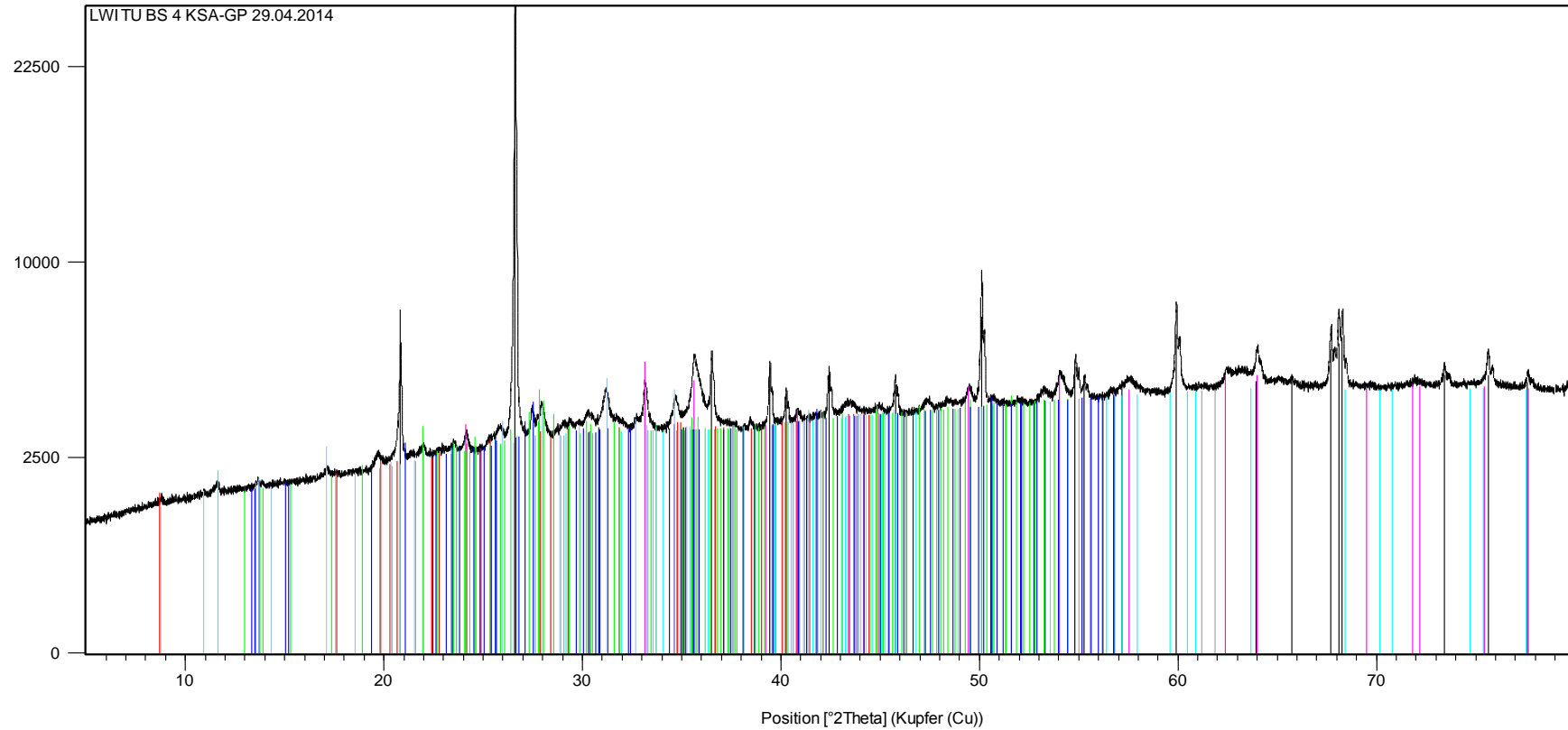


Reflexliste
00-033-1161; Si O ₂ ; silica
00-005-0586; Ca C O ₃ ; Calcite, syn
00-036-0426; Ca Mg (C O ₃) ₂ ; Dolomite
00-007-0025; K Al ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂ ; Muscovite-1TMRG, syn
00-012-0301; Ca Al ₂ Si ₂ O ₈ ; Anorthite, ordered
00-011-0293; Ca P O ₃ (OH) 1/2 H ₂ O; Brushite
00-029-1490; Na _{0.3} Al ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₆ 1/4 H ₂ O; Kaolinite-montmorillonite
00-019-0932; K Al Si ₃ O ₈ ; Microcline, intermediate

Abbildung 11-9: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste beim Deponat des mineralisch stabilisierten Klärschlammes

XRD-Scan – KSA

Impulse



Reflexliste
00-033-1161; Si O ₂ ; silica
00-034-0175; (K, Na) Al ₂ (Si, Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ; Muscovite-2VTMRG
00-011-0293; Ca P O ₃ (OH) · 2 H ₂ O; Brushite
00-024-0072; Fe ₂ O ₃ ; Hematite
00-007-0025; K Al ₂ Si ₃ Al O ₁₀ (OH) ₂ ; Muscovite-1VTMRG, syn
00-012-0301; Ca Al ₂ Si ₂ O ₈ ; Anorthite, ordered
00-019-0932; K Al Si ₃ O ₈ ; Microcline, intermediate
00-042-0578; Ca ₁₈ Mg ₂ H ₂ (P O ₄) ₁₄ ; Whitlockite, syn

Abbildung 11-10: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste beim Deponat der Klärschlammmasche

XRD-Scan – MAP aus KSke

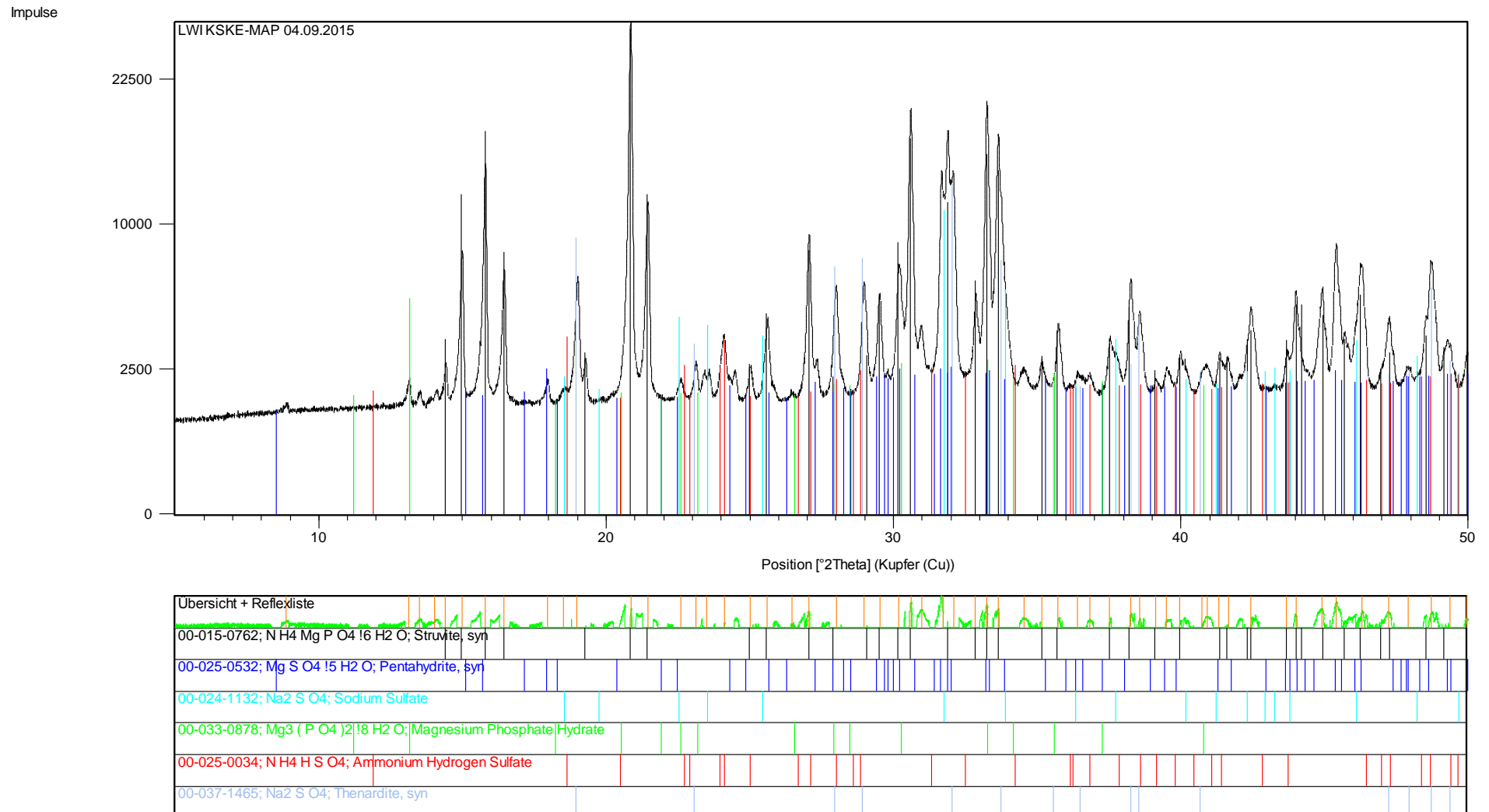


Abbildung 11-11: Plot des XRD-Scans und zugehörige Reflexliste beim MAP-Fällprodukt aus Behandlung des Kalk-Eisen-stabilisierten Klärschlammes mittels Stuttgarter Verfahren